

Universidad de Cádiz

Proyectos fin de carrera de I.T. Industrial.

Especialidad: Mecánica.

Centro: ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALGECIRAS

Titulación: I.T. Industrial, esp. Mecánica.

Título: Tratamiento y modificaciones superficiales del acero.

Autor: Ismael Gutiérrez Ortuño

Fecha: Octubre 2009.



INDICE

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO 1

INGENIERIA DE LAS SUPERFICIES Y TECNICAS PVD.....	5
1.1.- Tratamientos superficiales.....	8
1.1.1.- Revestimiento de metales: Clasificación.....	11
1.1.2.- Clasificación por finalidad.....	12
1.1.3.- Multi-recubrimientos.....	15
1.2.- Sistema Sutrato-recubrimiento.....	16
1.3.- Tecnologías de Depósito PVD.....	18

CAPITULO 2

EVAPORACION Y DEPOSICION PVD EN VACIO.....	25
2.1.- Evaporación térmica.....	27
2.1.1.- Evaporación de determinados elementos.....	27
2.1.2.- Distribución del flujo de materiales vaporizados.....	30

INDICE

2.1.3.- Vaporizacion de aleaciones, mezclas y compuestos.....	32
2.1.4.- Calentamiento debido a la radiacion.....	32
2.2.- Fuentes de calor por evaporizacion.....	33
2.2.1.- Fuentes de calor por resistencia.....	34
2.2.2.- Fuentes de calor con haz de electrones.....	36
2.2.3.- Crisoles.....	42
2.2.4.- Otros tipos de fuentes.....	43
2.3.- Transporte del material evaporado.....	44
2.3.1.- Enmascaramiento del flujo.....	44
2.4.- Condensación del material evaporado.....	45
2.4.1.- Energia de condensacion.....	45
2.4.2.- Deposito de aleaciones, mezclas y compuestos.....	48
2.5.- Configuracion de deposicion termica en vacio.....	48
2.5.1.- Camara de deposicion.....	49
2.5.2.- Sistema de fijacion.....	51
2.5.3.- Obturadores.....	52
2.5.4.- Sistemas de calentamiento y refrigeracion del sustrato.....	53
2.5.5.- Revestimientos y escudos protectores.....	53
2.5.6.- Limpieza in situ.....	54
2.6.- Ventajas e inconvenientes de la deposicion termica en vacio.....	56
2.7.- Aplicaciones de la tecnica PVD.....	58

INDICE

CAPITULO 3

ESTRUCTURA DE LAS PELICULAS.....	59
3.1.- Del vapor a los atomos.....	62
3.2.- De los atomos a la crecida de la pelicula.....	64
3.3.- Microestructura de las peliculas depositadas con PVD.....	69
3.3.1.- Peliculas epitaxiales.....	69
3.3.2.- Peliculas policristalinas.....	70
3.4.- Modelos y diagramas de morfologia microestructural.....	75
3.5.- Consideraciones sobre la crecida de los granos.....	83
3.6.- Modificacion del crecimiento de las peliculas con PVD.....	85

CAPITULO 4

NITRURACION.....	87
4.1.- Endurecimiento superficial.....	87
4.1.1.- Endurecimiento sueprficial por difusion.....	89
4.2.- Nitruracion de los aceros.....	95
4.3.- Plasma(ion)nitridin.....	97
4.4.- Estrucutra de los estratos.....	99
4.5.- Descripcion general del proceso Plama(ino)nitrido.....	101
4.6.- Nitruracion del acero inoxidable.....	105

INDICE

4.7.- Nitruración del titanio.....	106
------------------------------------	-----

CAPITULO 5

MATERIALES UTILIZADOS Y PROCEDIMIENTOS EN LA EXPERIMENTACION.....	109
--	-----

5.1.- Materiales usados para el sustrato y la película.....	110
5.1.1.- Realización y preparación de los sustratos.....	114
5.1.2.- Carga de titanio en la fuente.....	116
5.2.- Equipos utilizados para el depósito.....	117
5.2.1 .- cámara de vacío	118
5.2.2 .- Portamuestras	120
5.2.3 .- Sistema de bombeo para la realización del vacío	121
5.2.4 .- Fuente haz de electrones	126
5.2.5 .- Sistema para la liberación de gas	131
5.2.6 .- Alimentación de alta tensión para la limpieza catódica	133
5.3 .- Herramientas para la caracterización de las muestras	133
5.3.1 .- Difractómetro	134
5.3.2 .- Software para el X-análisis de difracción de rayos	137
5.3.3 .- Pruebas gravimétrica	139
5.3.4 .- Microscopía Óptica	140
5.3.5 .- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	141
5.3.6 .- Microdureza Vickers y Knoop.....	147
5.3.7 .- Corrosión.....	149
ApendiceA.- Monitoreo de la corrosión en tiempo real.....	151

INDICE

Apendice B.- Modalidad de ejecucion de las pruebas de corrosion	155
---	-----

CAPITULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS.....	158
---	-----

6.1 .- Deposiciones realizadas y muestras obtenidas.....	160
6.2 .- Preparación de las muestras.....	162
6.3 .- Descripción de la fase experimental.....	163
6.3.1 .- Muestra 1.....	170
6.3.2 .- Muestra 2.....	179
6.3.3 .- Muestra 3.....	188
6.3.4 .- Muestra 4.....	196
6.3.5 .- Muestra 5.....	204
6.3.6 .- Muestra 6.....	212
6.3.7 .- Muestra 7.....	219

Conclusiones	228
--------------------	-----

Bibliografía.....	235
-------------------	-----

INDICE

AGRADECIMIENTOS

Università degli Studi di Firenze

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Materiali

Laboratorio Metallografico

Laboratorio di Esami di Materiali

Laboratorio SEM

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

A mi tutor, Emanuele Galvanetto, al profesor asistente, Giacomo Matassini, por su paciencia infinita, a la profesora de Tratados Químicos, Francesca, al Jefe de Taller, Andrea, al coordinador ERASMUS, Andrea Corvi y a mis compañeros de Laboratorio y demás colegas, Alejandro, Matteo, Luca, Martín, Lorenzo y Sara.

También mencionar la ayuda de mi gran amigo Javi, que hizo esto un poco más difícil.

INTRODUCCIÓN

En el arco de unas décadas el ámbito de estudio de la Ciencia de los Materiales ha demostrado ser un punto focal y esencial para el progreso de la ingeniería en general y de todas las ciencias aplicadas. Entre los diversos ámbitos de interés de esta disciplina es de especial importancia la participación de los sistemas de interfaz y de superficie. En este sentido, la ingeniería de superficies tiene el propósito de ir a modificar las propiedades de una superficie o una región cercana a

la superficie a fin de que se cumplan los requisitos pertinentes, que pueden implicar procesos de revestimiento por modificación o de superficie.

En el proceso de recubrimiento tenemos una adición de material por encima de la superficie tratada creando así una capa externa, con lo que la superficie tratada coge el nombre de sustrato y está completamente aislada del exterior. En los procedimientos de modificación de la superficie tenemos en cambio unas modificaciones de las propiedades de la superficie, pero los materiales base, a diferencia de los tratamientos de revestimiento, siempre están presente en la superficie. Un ejemplo es el tratamiento de anodizado del aluminio, donde el oxígeno reacciona con el electrodo anódico de aluminio en una celda electrolítica formando una capa superficial de óxido. Como se puede comprender en la naturaleza básica de la superficie permanece siempre el aluminio, pero las características químicas y físicas se alteran significativamente porque el óxido es muy adherente y compacto y se comporta como una barrera impidiendo la posterior oxidación que podría sufrir el aluminio.

En algunos casos, las modificaciones superficiales se pueden hacer en primer lugar de la deposición, como en el caso de nitruración con plasma en el que endurecemos el acero antes para posteriormente depositar un recubrimiento de mayor dureza a través de la deposición atómico técnica. En otros casos podemos modificar las propiedades del recubrimiento, por ejemplo, usando la técnica de PVD para depositar una capa de titanio y, a continuación, utilizar la técnica de nitruración con plasma con el fin de difundir el nitrógeno en la capa de titanio y obtener el consecuente cambio a nitruros de titanio. En particular, este sistema es el objeto de estudio de esta tesis. El continuo avance de las tecnologías de ingeniería de la superficie está muy relacionado con una siempre mejor comprensión de las correlaciones entre la microestructura y propiedades.

El trabajo realizado en esta tesis se centra principalmente en el estudio de la relación entre las características morfológicas y microestructurales y las propiedades. La actividad experimental se ha centrado específicamente en la producción de películas de nitruros de titanio producidos por el tratamiento de plasma en la película de titanio previamente depositada por evaporización en alto vacío, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316 nitrurados. El interés en titanio como material de recubrimiento, reúne diferentes razones. El titanio puro es un material ampliamente utilizado como revestimiento de la superficie en muchas áreas de la investigación biomédica, debido a su alta biocompatibilidad, mayor que la de acero, junto con buenas propiedades mecánicas lo convierten en un material muy atractivo y de explotación, especialmente en el campo de las prótesis, un área en la que a menudo desempeña el papel de capa protectora en favor de la estructura de acero por debajo de él [1]. Además, las películas de de titanio se utilizan a menudo en varias configuraciones (varias capas de diferentes materiales en un único sustrato) como una capa interpuesta entre un sustrato de acero y una película exterior de nitruro de titanio (TiN), conocido por sus propiedades de recubrimientos duros y químicamente estable que lo forman. Esta configuración, con la tendencia a una mejor adherencia al acero del titanio frente a la que muestra la TiN [2], logra una muy resistente capa protectora y es una técnica ampliamente utilizada en los procesos normales de las herramientas de corte y estudiado en detalle en la literatura [2-4] en relación con el sustrato. La nitruración de la matriz se debe a que los aceros inoxidables austeníticos cuando se someten a nitruración a baja temperatura muestran una característica particular debido a la presencia de una fase metaestable (fase S), que endurece la matriz, sin reducir sustancialmente las características de resistencia a la corrosión.

Para usar estas técnicas, engañosamente simples en principio, son en realidad indispensables el conocimiento de la física del vacío, de la ciencia de los materiales, de ingeniería mecánica y electrónica, así como la termodinámica y la teoría cinética de los gases. Un buen vacío es esencial para evitar la contaminación del sustrato y la

Introducción

formación de la película, y también facilita el transporte de los átomos a la deposición además de prevenir descargas indeseadas y pérdidas de energía.

Este tipo de técnica es ahora entre las que tienen mayor velocidad de deposición. Las muestras se analizaron mediante las técnicas de caracterización tales como la electrónica básica y microscopía óptica, microdureza y de difracción DRX a fin de correlacionar los parámetros del proceso con la microestructura y propiedades determinadas.

CAPITULO 1

INGENIERIA DE LAS SUPERFICIES Y TECNICAS PVD

La ingeniería de la superficie es aquella ciencia que tiene por objeto estudiar las propiedades de una superficie o una región cercana a la superficie y modificarlas a fin de que cumpla ciertos requisitos, que pueden implicar procesos de modificación de superficie o de revestimiento. El uso de la ingeniería de superficies se estableció en todo el mundo en los años 80 (sigloXX) [1]. Por lo tanto, la ingeniería de

superficies nace de la necesidad de modificar la superficie de un material para cumplir con los requisitos especificados. Esto puede ser estrictamente técnico o, simplemente, estético.

La siguiente lista ilustra algunas de las propiedades deseables de una superficie para realizar funciones químicas y/o físicas:

- Resistencia a la corrosión por las capas de barrera o de sacrificio.
- Resistencia a la oxidación.
- Resistencia al desgaste.
- Reducir / aumentar la fricción.
- Propiedades mecánicas específicas (por ejemplo, resistencia a la fatiga, resistencia).
- Propiedades físicas específicas (por ejemplo, la reflectividad, la conductividad eléctrica).
- Propiedades térmicas específicas (por ejemplo, la conductividad térmica).
- Especificaciones de la topografía y las propiedades estéticas.

El impacto de la industria en los tratamiento superficiales ha sido y es enorme, y los progresos han sido debidos en general a muchos aspectos: la creación de nuevos productos, la solución de problemas de ingeniería anteriormente

irresolubles, la mejora de la funcionalidad y el rendimiento de los productos existentes, los beneficios sobre los aspectos medioambientales y la producción de energía. Teniendo en cuenta esta situación actual es previsto un fuerte crecimiento, especialmente en relación con aplicaciones en la industria aeroespacial, la agricultura, la industria automotriz y en electrónica de consumo. Los puntos clave para el ulterior desarrollo de las tecnologías de tratamientos de superficie serán:

- Medio ambiente y desarrollo sostenible: La ingeniería de las superficies permite ahorros de los materiales y grandes beneficios para el medio ambiente.
- Costo: El desarrollo de los procesos de producción tendrá entre sus principales objetivos un aumento de la eficiencia, alcanzable con la mayor velocidad de deposición de los recubrimientos.
- Resistencia de los procesos: requerirá una mayor comprensión de los procesos productivos unidos a la ingeniería de la superficie y a sus relaciones con las propiedades resultantes.
- Estructuras inteligentes: se aumentará la necesidad de estructuras capaces de responder de forma independiente y con objetivos para el medio ambiente.
- Liviano: En el futuro aumentará la necesidad de reducción de peso en muchas áreas, especialmente para los vehículos de motor, y las aleaciones de aluminio, magnesio y de titanio serán requeridas como tratamientos superficiales para mejorar la corrosión y propiedades tribológicas.

1.1.- TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

En el proceso de recubrimiento tenemos una adición de material por encima de la superficie creando así una capa, por lo que a la superficie tratada se le denomina superficie del sustrato, y está completamente aislada del exterior. En los procedimientos de modificación de la superficie tenemos en cambio la modificación de las propiedades de la superficie, pero los materiales base están siempre presente en la superficie.

Un ejemplo es el tratamiento de aluminio anodizado, donde el oxígeno reacciona con el electrodo anódico de aluminio en una célula electrolítica formando así una capa superficial de óxido. Como se puede comprender la naturaleza básica de la superficie permanece siempre es aluminio, pero las características químicas y físicas son considerablemente modificadas ya que este óxido muy adherente y compacto se comporta como una barrera e impide la posterior oxidación que sufra. En algunos casos, la modificación de superficie se puede hacer en primer lugar en una deposición como en el caso de nitruración con plasma en el que endurecemos el acero antes de la deposición para posteriormente recubrirlo con un material mas duro con la técnica de PVD (deposición atomística técnica).

En otros casos se puede ir y editar las propiedades del recubrimiento, por ejemplo, el uso de la técnica de PVD para depositar una capa de titanio y, a continuación, se utiliza la técnica de nitruración de plasma con el fin de difundir el nitrógeno en la capa de titanio cambiando nitruro de titanio. En particular, este es precisamente el objeto de estudio de esta tesis.

<i>Atomistic/Molecular Deposition</i>	<i>Surface Modification</i>
<i>Electrolytic Environment</i>	<i>Chemical Conversion</i>
Electroplating	Wet chemical solution (dispersion & layered)
Electroless plating	Gaseous (thermal)
Displacement plating	Plasma (thermal)
Electrophoretic deposition	
<i>Vacuum Environment</i>	<i>Electrolytic Environment</i>
Vacuum evaporation	Anodizing
Ion beam sputter deposition	Ion substitution
Ion beam assisted deposition	
(IBAD)	<i>Mechanical</i>
Laser vaporization	Shot peening
Hot-wire and low pressure CVD	Work hardening
Jet vapor deposition	
Ionized cluster beam deposition	<i>Thermal Treatment</i>
	Thermal stressing
<i>Plasma Environment</i>	<i>Ion Implantation</i>
Sputter deposition	Ion beam
Arc vaporization	Plasma immersion ion implantation
Ion Plating	
Plasma enhanced (PE)CVD	<i>Roughening and Smoothing</i>
Plasma polymerization	Chemical
	Mechanical
<i>Chemical Vapor Environment</i>	Chemical-mechanical polishing
Chemical vapor deposition (CVD)	Sputter texturing
Pack cementation	
<i>Chemical Solution</i>	<i>Enrichment and Depletion</i>
Spray pyrolysis	Thermal
Chemical reduction	Chemical

Particulate Deposition*Thermal Spray*

Flame Spray

Arc-wire spray

Plasma spraying

D-gun

High-vel-oxygen-fuel (HVOF)

*Impact Plating***Tabla 1.1.-** Procesos de Ingeniería de Superficies

En un proceso de deposición atomístico el material de revestimiento se deposita átomo por átomo en la superficie del sustrato, el experimento resultante puede tener una estructura variable desde cristalina a la estructura amorfa, puede tener una alta densidad o baja, puede contener impurezas, puede ser de gran grosor o bajo. En general, con el término película delgada (o capa) se entiende una capa de espesor de material que van desde unos pocos planos atómicos hasta unos pocos micrómetros. Generalmente las propiedades de las películas están relacionadas con las características del sustrato y puede variar a lo largo del espesor. Las capas más gruesas son en cambio revestimientos. Los procesos de deposición atomístico pueden realizarse en el vacío, en plasma, en un ambiente gaseoso favorable o en ambiente electrolítico.

En todo lo que respecta a los procesos en el vacío, es indispensable el uso de un grado de vacío o de rarefacción según algunas denominaciones correspondientes a una gama de presión como se muestra en la Tabla 1.2.

Grado di vuoto	Intervallo di pressione(mbar)
Basso vuoto	$1000 \div 1$
Vuoto medio	$1 \div 10^{-4}$
Alto vuoto	$10^{-4} \div 10^{-8}$
Ultra-alto vuoto	$10^{-8} \div 10^{-12}$
Vuoto estremo	$< 10^{-12}$

Tabla 1.2 .- Grado de vacío según la presión.

1.1.1.- REVESTIMIENTO DE METALES: CLASIFICACIÓN

Los tratamientos superficiales que pueden reconducir al campo de las tecnologías de revestimiento son muy diferentes y diversas. Por esta razón, es difícil proponer una clasificación de la naturaleza única de los revestimientos, que reúna los criterios de control sistemático y exhaustivo.

En resumen, a pesar de las dificultades objetivas de esta cuestión, es oportuno al final de las realizaciones de los tratamientos adoptar un criterio de clasificación con referencia a la función del revestimiento o a la tecnología de deposición (comúnmente, tecnologías de producción de un recubrimiento o capa superficial).

1.1.2.- CLASIFICACIÓN POR FINALIDAD.

La aplicación de un recubrimiento está motivada por la necesidad o la oportunidad de conferir al material de sustrato propiedades de superficie mejoradas y /o específicamente seleccionadas y calibradas, preservando al mismo tiempo las propiedades de la masa, como la densidad, módulo de elasticidad y resistencia a la tracción, determinantes para los requisitos de construcción y estructurales. Las propiedades de la superficie buscadas para una fabricación específica en general se refiere a los siguientes requisitos:

- La resistencia contra los agentes ambientales externos.
- La funcionalidad específica según el uso para el cual se destina.
- La calidad con la consecuente mejora estética.

Estas clases de requisitos nos permiten delinear unos marcos de partida de los revestimientos (metalúrgicos) definidos sobre la base de sus características predominantes, y con frecuencia asociados, aunque rara vez de manera única a una particular tecnología de deposición y a una naturaleza de material de revestimiento.

Recubrimientos anticorrosivos o de protección - La función principal de los recubrimientos de protección es evitar la corrosión. Es siempre oportuno recordar que el comportamiento del sistema *sustrato / recubrimiento* está determinada tanto por las propiedades del recubrimiento como por los defectos que están presentes en ella y por lo tanto, también se modifican las propiedades de la superficie esto es de

suma importancia cuando se trata de comportamiento a la corrosión. La protección contra la corrosión de los recubrimientos metalúrgicos ha dado lugar en la mayoría de los casos los siguientes casos: protección anódica (por ejemplo, los recubrimientos de zinc y cadmio en acero), protección catódica (recubrimientos Cr / Ni sobre el acero; actualmente también con capa de cromo micro-discontinua y de níquel-dúplex en cuyo caso el sustrato de Ni hace función de sacrificio con respecto a la capa de Cr); medidas de barrera (recubrimientos inorgánicos no metálicos, que tienen en general una función primaria diferente). Los revestimientos de protección de metales y aleaciones metálicas se obtienen principalmente por galvanoplastia o inmersión en metal fundido (de galvanización o cincado en caliente).

2ª Desgaste de los revestimientos o tribológicas. - La introducción de recubrimientos finos de nitruro de titanio TiN, y otros materiales resistentes al desgaste a finales de los años sesenta del siglo pasado tenían un extraordinario rendimiento en diferentes sectores productivos. La combinación de alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y excelente inercia química permite, por ejemplo en el caso de los utensilios para trabajar los metales, operar con velocidades de corte más elevadas y eficientes. En los procesos de formación de metales, el uso de recubrimientos anti-desgaste revistiéndolos con nitruros a uno solo o más componentes permite obtener un mejor acabado mecanizado y reducir el desgaste de herramienta, en el procesamiento de polímeros, recubrimientos anti-desgaste avanzados permiten un mejor acabado de superficie de los productos manufacturados, la reducción del desgaste de herramientas y mejores características de la colocación de los troqueles. Los revestimientos tribológicos se obtienen por deposición en fase vapor con PDV (Physical Vapour Deposition) o CVD (Chemical Vapour Deposition), en particular para herramientas y matrices; para la galvanoplastia, mas concretamente para recubrimientos de componentes de cromo duro y partes mecánicas, por ejemplo en la industria del automóvil, textil, armero, etc., pero también son usados compuestos de níquel / carburo de silicio para el

revestimiento de las cámaras de los cilindros de los motores en motocicletas y automóviles.

3^a Recubrimientos funcionales - En esta categoría se incluyen los aportes y capas destinados a una función especializada que exige una propiedad física específica y, generalmente, característica de un complemento para el ejercicio de esta función. Dentro de esta categoría se encuentran revestimientos muy diversos y para diversas aplicaciones. Por ejemplo en esta clase de recubrimientos se incluyen los biocompatibles con aplicaciones ortopédicas y dentales, los catalizadores de revestimiento, los revestimientos que funcionan como una barrera térmica, etc... La técnica de revestimiento utilizada depende de la aplicación específica. Por ejemplo, en el montaje electrónico, existe un amplio uso de galvanizados, de deposición autocatalítica, y de inmersión, en el campo de la óptica, son utilizados exclusivamente para el depósito de películas obtenidas a partir de fase gaseosa.

4 Revestimientos decorativos. - La industria de recubrimientos metálicos nació con el objetivo de lograr principalmente unos resultados decorativos significativos, los primeros procesos de galvanoplastia que se industrializaron fueron a mediados del siglo XIX y fueron los de dorado y decoración argénteo. Los revestimientos decorativos se obtienen por galvanoplastia o por deposición en fase gaseosa. En el primer caso, son principalmente de oro y sus aleaciones, plata y metales preciosos como el Pd, Rh y Ru (aunque con medios relativamente modestos) y cromo decorativo (se aplica en películas finas). En el segundo caso, se componen de nitruros, carburos y carbo-nitruros de circonio, titanio, niobio y cromo, que proporcionan un amplio espectro de colores y se utilizan principalmente para el tratamiento de un gran número de componentes.

1.1.3.- MULTI-RECUBRIMIENTO

Dentro de esta categoría podemos incluir diversos sistemas, de complejidad también muy diferentes. Entendemos como multi-revestimientos, sistemas de revestimiento que se caracterizan por una "multiplicidad" en la composición y / o la estructura de la fase (aleaciones con estructura monofásica o polifásica), o relativa a la arquitectura de la capa y se caracteriza por una estructura en capas diferenciadas por composición y tecnología de proceso (por lo que en esta categoría se pueden incluir revestimientos tradicionales dúplex o triplex, incluidos los sistemas híbridos, por ejemplo NiP \ TiN). Las características de multiplicidad relativa a la composición y la arquitectura del revestimiento pueden combinar para crear un sistema muy complejo de revestimiento (utilizado en el caso de la deposición en fase gaseosa). La categoría de multi-revestimiento incluye lo siguientes sistemas:

1. Sistemas multi-componentes: son aleaciones de metales con dos o más componentes, que se obtiene mediante electro-deposición o deposición PVD y variantes, o de revestimientos cerámicos a tres o más componentes, tales como carbo-nitruros (por ejemplo, TiCN) o nitruros complejos (por ejemplo, TiAlN).

2^a Sistemas multi-fase: son sistemas caracterizados por la dispersión de las diferentes fases: un ejemplo típico son los recubrimientos compuestos obtenidos por electro-deposición, o también el caso de varias capas polifásicas obtenidas por PVD (carburo / nitruro de titanio).

3^a Sistemas multi-capas: un avance fundamental o tal vez el propio acto de nacimiento de los revestimientos de ingeniería fue la afirmación de la práctica de

utilizar recubrimiento dúplex (underlayer / topcoat) para garantizar el cumplimiento y / o una protección más eficaz. El ejemplo clásico es que el recubrimiento de níquel (un espesor de 5-30 m) con cromo (0,2-2,0 m). Un sistema similar es el dúplex compuesto de níquel (un espesor de 5-20 m) con acabado chapado en oro (0,2-2,0 m).

Los sistemas dúplex son ahora de adopción universal en los recubrimientos galvánicos y en PVD (revestimientos tribológicos) y especialmente en este sector hay interesantes innovadores en la aplicación de revestimientos lubricantes (carburo-grafito, sulfuro de molibdeno) y el diseño de recubrimientos duros (Por ejemplo, los sistemas de nitruro de dúplex / Carbo-nitruro). Los sistemas multi-capa pueden ser híbridos, de hecho, el más común revestimiento multi-estrato o de varias capas de revestimiento, es para chapa de acero con un híbrido metal / orgánico (cincatura y pintura).

1.2.- SISTEMA SUBSTRATO-RECUBRIMIENTO

El sistema sustrato-recubrimiento consta de tres partes: la interfaz con el sustrato; el revestimiento y la interfaz con el entorno exterior. Una cuarta esfera es, de hecho, el mismo sustrato. Conviene hablar de un sistema complejo sustrato-recubrimiento particular caracterizado por interfaces de sustrato-recubrimiento, revestimiento-ambiente. Las interfaces son el lugar donde se encuentran todas las características principales del sistema, y también se asocia a sus prestaciones.

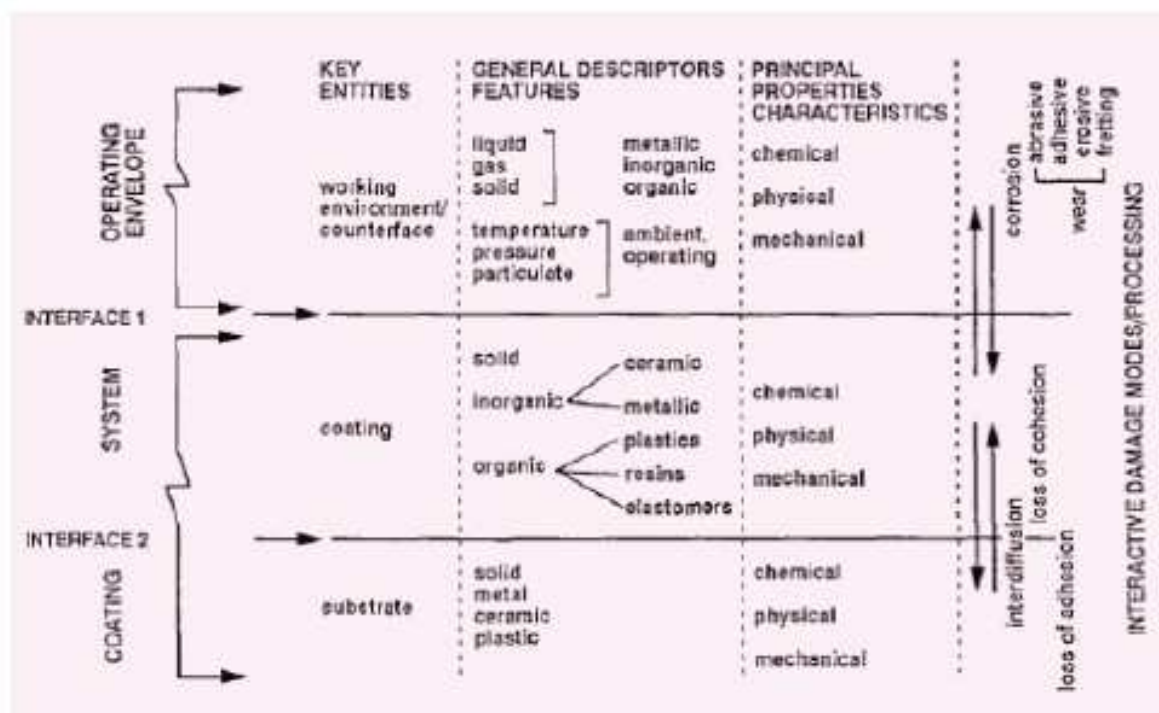


Figura 1.1.- Sistema sustrato – revestimiento [1].

En cuanto a la primera interfaz son determinantes las propiedades del revestimiento o de resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión (aunque esto es generalmente el resultado de una triple interacción sustrato / recubrimiento / ambiente). Por otra parte, el recubrimiento tiene diferentes propiedades que determinan el volumen que de otra manera afectan al rendimiento, es decir, al comportamiento a nivel del ambiente: por ejemplo, residuos de esfuerzos puede influir en el comportamiento al desgaste; la presencia de contaminantes pueden afectar el comportamiento de la corrosión.

Para la segunda interfaz es determinante la adición y, en segunda instancia, la difusión, que, por una parte, es una buena cosa, porque puede mejorar la adherencia,

por otra es un posible factor de riesgo para la estabilidad de la interfaz, por riesgo a la formación de fases frágiles (compuestos intermetálicos) o discontinuidades (huecos de Kirkendall), con efectos previsiblemente negativos sobre la adhesión y otras propiedades.

El acoplamiento de sustrato y recubrimiento puede hacer surgir problemas específicos debido a las diferencias importantes en algunas propiedades mecánicas o físicas (por ejemplo, módulo de elasticidad o coeficiente de expansión térmica). En algunos casos, es el sustrato que puede sufrir cambios después del tratamiento de revestimiento con consecuencias negativas sobre el comportamiento en servicio (por ejemplo, la pérdida de propiedades mecánicas y fragilización por el hidrógeno).

Esenciales para el funcionamiento del sistema recubrimiento-sustrato es la adhesión. Sin adhesión la función explicada del revestimiento se vera comprometida. Antes de iniciar cualquier tratamiento de superficie o la aplicación del recubrimiento es necesario preparar la superficie de los tratamientos para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Esta es una razón por la cual a menudo el recubrimiento consiste en varias capas, por ejemplo capas por CVD (calor de proceso – inter-difusión - adherencia mejorada), seguido por una película con PVD, o también sería posible, sustratos de acero común o dulce, nitruración o NiP, y una película con PVD.

1.3.-TECNOLOGÍAS DE DEPÓSITO PVD

Las técnicas de obtención de recubrimientos y películas delgadas son muy numerosos, se puede hacer una distinción, pero siempre basándose en el estado o la

naturaleza del material utilizado. El material precursor puede ser en forma elemental (iones, átomos, moléculas), en cuyo caso hablamos de procesos de deposición atomístico, puede consistir en agregados, partículas o polvo, es decir, en una forma material o dispersos, y en el proceso, se lleva a esa forma, en cuyo caso hablamos de las técnicas de deposición de partículas y, por último, existen técnicas que hacen uso de la aplicación de revestimiento "en masa" del material de revestimiento (inmersión, fusión, o, en el ámbito de los recubrimientos orgánicos, pintura y otros métodos).

Desde la perspectiva de las aplicaciones industriales y de la común acepción, en los revestimientos metalúrgicos son de particular relevancia las siguientes tecnologías de deposición:

- Galvanoplastia y técnicas afines de deposición de solución electrolítica.
- Deposición física en fase vapor o PVD (*Physical Vapour Deposition*).
- Deposición química en fase vapor o CVD (*Chemical Vapour Deposition*).
- Pulverización térmica - *Thermal / Plasma Spray*

La técnica PVD es un proceso de deposición atomística en la que un material viene vaporizado en forma de átomos o moléculas, atravesando un ambiente controlado bajo alto vacío y a baja presión y, finalmente, llega a una superficie donde condensa y forma la película deseada.

Fase condensada (sólido o líquido) → (evaporación) → *fase gaseosa* → (transporte) → *fase gaseosa* → (condensación) → *fase condensada* (sólido)

Los revestimientos se caracterizan por un espesor que varía desde unos pocos nanómetros a unos pocos milímetros, puede consistir en un solo elemento o una aleación de un compuesto obtenido por reacción química (CVD) con vapor de un gas presente en el ambiente. La tasa de deposición es de entre 1-10 nanómetros por segundo [3]. Los espesores suelen ser reducidos y uniformes; además la facilidad de revestimiento de superficies geométricamente complejas y el pobre impacto medioambiental del proceso han ayudado a hacer estas técnicas ampliamente disponibles. Las principales técnicas de PVD utilizadas son:

1ª La evaporación térmica bajo vacío: el material se evapora de una fuente que se calienta con una resistencia o un haz de electrones y atraviesa y llega a la superficie sin colisiones con las moléculas que permanecen en la cámara de proceso. El vacío proporciona un entorno muy reducido a la contaminación de la película. La gama de presiones de 10×10^{-5} mbar a 10×10^{-9} mbar, también permiten una mayor velocidad de evaporación que está vinculada a la presión de vapor del material. El calentamiento se genera a través de un filamento de tungsteno o por medio de un haz de electrones de alta energía. Por lo general, el sustrato está montado a una apreciable distancia de la fuente de vapor, a fin de evitar el calentamiento por radiación. La composición de la fase vapor se obtiene mediante la presión parcial (que coincide con la presión de vapor). Estas técnicas se utilizan en la producción de barreras de interferencia óptica (gafas de sol), producción de espejos (deposición de película reflectante sobre el vidrio), material de embalaje, película para conductores eléctricos, recubrimientos resistentes al desgaste y a la corrosión.

2ª Deposición catódica (*sputter*): las partículas son expulsados de una superficie sólida al objetivo gracias a la energía producida por las partículas, por lo general iones, estas aceleradas por plasma golpean la superficie. Estos iones tienen un gran contenido de energía cinética la cual es transmitida al las partículas del

sólido, después de la colisión abandonan la superficie y se vaporizan en el ambiente. En general el sustrato a recubrir viene introducido a una pequeña distancia del recubrimiento e inferior a aquella que usamos en la evaporación térmica. Para reducir las colisiones de los vapores en el espacio entre origen y destino puede ser utilizado para el sputtering un cañón iónico en el vacío o también un plasma a baja presión ($<5\text{Torr}$ / $1\text{Torr}=133.322368\text{Pa}$). El plasma utilizado durante la pulverización puede ser confinado en la superficie del objetivo o en la región del espacio entre la fuente y el sustrato. La composición de la fase vapor, en promedio, es igual a la de la fuente ya sea esta de un solo elemento, un compuesto o una aleación. La energía cinética adquirida por la partícula expulsada permite montar el sustrato y el blanco en diferentes configuraciones, no como en la evaporación térmica donde el sustrato tiene que mantenerse por encima del objetivo. Algunos materiales como el TiN (nitruro de titanio) y ZrN (nitruro de circonio) son depositados utilizando la reactividad química del elemento con el gas presente en el plasma, el cual ayuda confiriendo energía a la reacción. La deposición catódica o sputter es ampliamente utilizada para el depósito de metal o para la creación de materiales semiconductores, para el recubrimiento de vidrio de uso arquitectónico, recubrimientos reflexivos de discos compactos, películas magnéticas, lubricantes de película seca (reduciendo la fricción y el desgaste) y los revestimientos decorativos.

3^a El depósito por arco: la evaporación del material que se depositará viene a través de un arco de corriente eléctrica de alta intensidad y baja tensión. Hay procesos en los que el material evaporante es el cátodo (arco catódico) y en otras ocasiones el ánodo (arco anódico). El material vaporizado es fuertemente ionizado y el sustrato se mantiene a un potencial necesario como para acelerar los iones hacia sí (película de iones)

4ª Deposición iónica: esta técnica implica el uso de un bombardeo de iones de alta energía en combinación con la deposición de la película. El bombardeo se utiliza para controlar y modificar las características de la película. Para la formación de la fase de vapor se puede utilizar cualquier técnica PVD (evaporación térmica, deposición catódica o sputtering y arco eléctrico). Los iones que bombardean la película creciente son generalmente inertes o reactivos, y sólo en raras ocasiones son los mismos iones del material que se depositó (película de iones). Es una técnica que puede ser explotada en un ambiente con plasma, la cual viene constituida por iones, o también en el vacío donde los iones son proporcionados por un cañón de iones. Con esta técnica se realizan muestras de alta dureza de materiales compuestos, recubrimientos metálicos adherentes, revestimientos ópticos y de alta densidad, y revestimientos de superficies complejas.

El cuadro y el gráfico siguiente, se muestra en forma esquemática las características en la comparación de las diversas técnicas

	Deposizione con evaporazione termica in vuoto	Dposizione sputter	Deposizione ionica
Meccanismo di produzione delle specie da depositare	Energia termica	Trasferimento di energia cinetica	Non fisso
Velocità di deposizione	Può essere molto alta (fino a $7.5 \cdot 10^5 \text{ Å/min}$)	Bassa eccetto per i metalli puri	Può essere molto alta (fino a $2.5 \cdot 10^5 \text{ Å/min}$)
Energia delle specie in deposizione	Bassa ($\sim 0.1 \div 0.5 \text{ eV}$)	Può essere alta ($\sim 1 \div 100 \text{ eV}$)	Può essere alta ($\sim 1 \div 100 \text{ eV}$)

Tabla 1.3.- Algunas comparaciones entre las características de la deposición térmica en vacío, deposición por pulverización e implantación iónica.

Tipo proceso	Stato fisico delle sorgente	Pressioni a cui avvienen la deposizione	Presenza di reazioni chimiche
PVD	solido liquido	+ basse	no (i processi PVD reattivi sono un'eccezione)
CVD	Gassoso	+ alte	sì

Tabla 1.4.- Algunas diferencias básicas entre los procesos de deposición PVD y CVD.

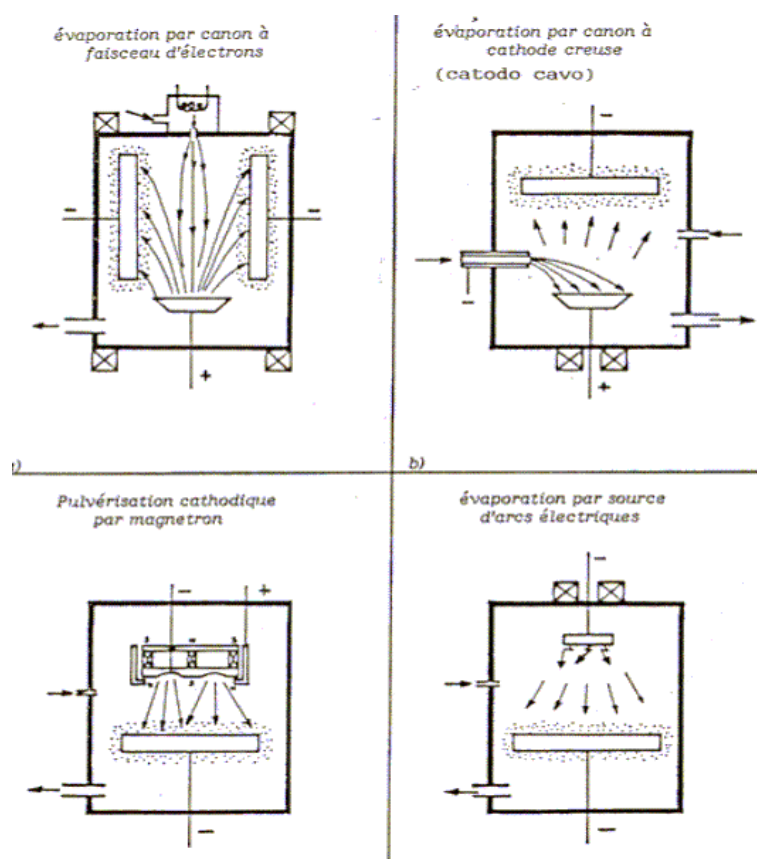


Figura 1.2.- Tipos de deposiciones.

Propiedades de nitruro de titanio (TiN) - PVD

Propiedad física:

- * • Punto de fusión: 2.930-2.950 ° C
- * Dureza: 2200-2500 HV 20 HV 200 ° C a 1.000 ° C
- * Coeficiente de expansión térmica: $9,35 \times 10^{-6}$ ° C⁻¹
- * Conductividad (25 ° C): 0,046 cal-cm/sec-cm² ° C
- * Conductividad: 0,07 cal s⁻¹ x x 1 x cm^{-°} C⁻¹
- * Modulo de Joung: 30 x 10⁴ Kg/mm²
- * Densidad: 5,4 gm/cm³
- * resistividad eléctrica (25 ° C): 25 cm x w
- * coeficiente de rozamiento dinámico: 0,05-0,10 (TiN sobre TiN)
- * Coeficiente de fricción: 0,13-0,15 (TiN sobre TiN)
- * Coeficiente de fricción contra 100C6: 0,65
- carga crítica de Adhesión: 70-80 N
- rugosidad superficial sobre el sustrato: Ra: 0,10; Rz: 3,2 (TiN esp. 5 mm)
con Ra: 0,02 y Rz: 0.12

Propiedades químicas:

- * El TiN no es atacado por los siguientes ácidos: HCl, HNO₃, H₂SO₄
- * El TiN se disuelve fácilmente en agua regia
- * CO, H₂, N₂ no reacciona con el TiN
- * El NO y O₂ oxida rápidamente el TiN a altas temperaturas (1.200 ° C)
mientras que la reacción es más lenta en la presencia de CO₂
- * El TiN se oxida a 320 ° C en presencia de O₂-Ar, y esta oxidación
poco a poco se acelera con el aumento de la temperatura
- * Toxicología: FDA aprox. 1983 (Food)

CAPITULO 2

EVAPORACION Y DEPOSICION PVD EN VACIO

La deposición térmica en vacío (*vacuum deposition*), o la evaporación térmica en vacío (*vacuum evaporation*) son procesos PVD donde los átomos o moléculas que forman la película provienen de una fuente de vaporización de tipo térmica. Se lleva a cabo en el vacío, para que los átomos y las moléculas alcancen el sustrato sin colisiones entre ellas o con las moléculas de gas residual que quede en el interior de la cámara. El vacío permite mantener a un nivel muy bajo la contaminación de la película.

Las presiones típicas de estos procesos varían entre 10^{-5} a 10^{-9} mbar, dependiendo del nivel de contaminación que estamos dispuestos a tolerar. A una presión de alrededor de 10^{-4} mbar todavía existen fenómenos de impacto de partículas de los gases residuales con el sustrato que pueden contaminar a la deposición de la película. Si el factor de contaminación es un factor clave, es conveniente pasar a alto vacío ($<10^{-7}$ mbar), o vacío extremo ($<10^{-9}$ mbar), dependiendo de la pureza deseada y de las demás condiciones del proceso: control de la velocidad de deposición, reactividad de los gases residuales y de las especies reactivas, material a evaporar. La velocidad de evaporación de termica es generalmente mucho más alta en comparación con los métodos de pulverización o evaporación con arco eléctrico. La composición del vapor es proporcional a la presión de saturación de los elementos que componen la carga o la fuente de vapor.

Con esta técnica de evaporización, en contraste con la catódica (sputter), el material evaporado tiene una composición proporcional a la presión de saturación de los elementos presentes en el material fundido. La evaporación de fuentes termica se obtiene mediante una resistencia (por ejemplo, bobinas de tungsteno) o por las fuentes que utiliza un haz de electrones de alta energía (haz de electrones, “e-beam”). Los sustratos vienen montados a una distancia que permite reducir el calentamiento por irradiación proveniente de la fuente a alta temperatura que emite el material en forma de vapor. En general, las aplicaciones industriales de la deposición termica en vacío afecta a la industria óptica, electrónica, mecánica, industria de embalaje, y tiene una considerable difusión en la decoración.

2.1 .- EVAPORACIÓN TÉRMICA

2.1.1 .- VAPORIZACION DE DETERMINADOS ELEMENTOS

La presión de saturación o la tensión de vapor esta definida como la presión de equilibrio a la cual un vapor se encuentra en equilibrio con su sólido o líquido en un entorno cerrado. En equilibrio, se sabe que los átomos de salida de la fase sólida o líquida coinciden con aquellos que se condensan a partir de la fase vapor. Cada elemento tiene valores tabulados o graficos de su presión de saturación, la Figura 2.1 es un ejemplo.

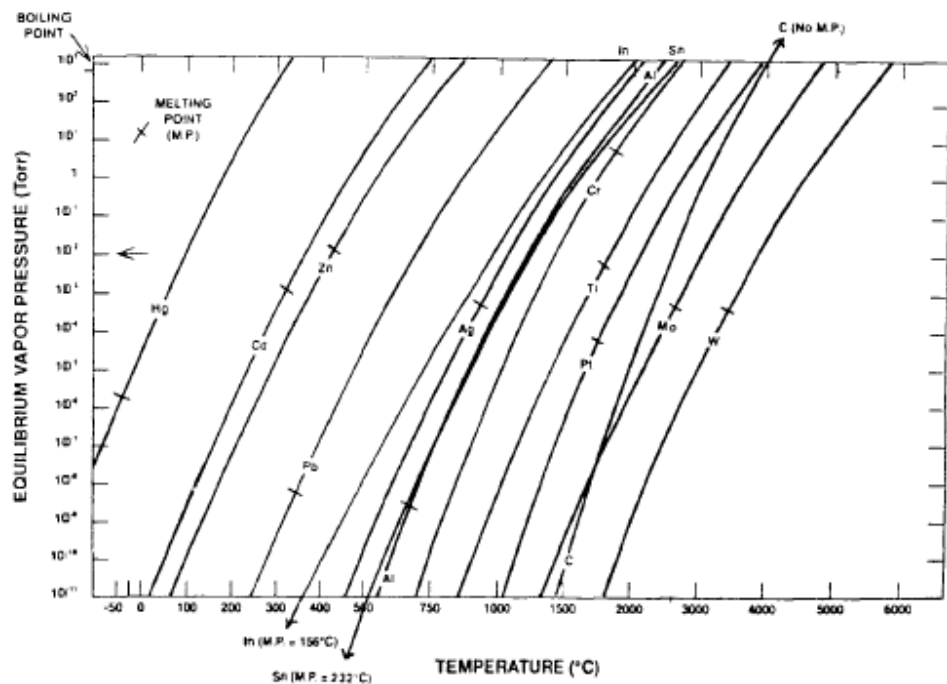


Figura 2.1.- Presiones de vapor de equilibrio de algunos materiales seleccionados [1]

Una buena velocidad de evaporación por un proceso de deposición está garantizado por los materiales que tienen una presión de vapor lo suficientemente alta, se considera como el valor necesario para una razonable tasa de deposición una presión de evaporización de 10^{-2} Torr ($1\text{Torr}=133.322368\text{Pa}$). Los elementos que tienen una presión de equilibrio de 10^{-2} Torr con la fase sólida se definen como elementos que subliman, los elementos que tienen una presión de vapor de 10^{-2} Torr con la fase líquida se definen como elementos que se evaporan. Esto debe tenerse en cuenta para cuando un material se calienta, los primeros elementos que se volatilizan son siempre los contaminantes con alta presión de vapor y de gas adsorvido. Muchos componentes y materiales de ingeniería evaporan en forma de átomos, y otros, como Sb, Sn, Se y C presentan una importante proporción de material vaporizada en forma de grupos de átomos (clusters). Para estos se debe utilizar una fuente de evaporación especial, llamada “baffle-source” (deflector-fuente), que asegura que la materia se deposita átomo por átomo. Un material vaporiza en modo libre a una superficie cuando los átomos o grupos de átomos no experimentan colisiones sobre la superficie de esta. La velocidad de vaporización libre es proporcional a la presión de vapor y se expresa por la ecuación de vaporización de la Hertz-Knudsen.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{C}{(2\pi mkT)^{1/2}} (p^* - p) \quad \text{Unidades en } s^{-1} \quad [3.1]$$

donde:

dN = número de átomos que vaporizan por cm^2 de la superficie unitaria

C = constante que depende de los grados de libertad en el líquido y en el vapor

p^* = presión de saturación del material a la temperatura T

p = presión de vapor por encima de la superficie

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

m = masa del material que se vaporizan

La máxima velocidad de vaporización se obtiene por $p = 0$ y $C = 1$. en la vaporización en el vacío la velocidad efectiva de vaporización varía entre $1/3$ y $1/10$ de la velocidad máxima teórica debido a las colisiones por la presión por encima de la superficie, los contaminantes en la superficie y otros efectos secundarios. Figura 2.2 muestra el rendimiento calculado para algunas velocidades de vaporización libre para una serie de elementos

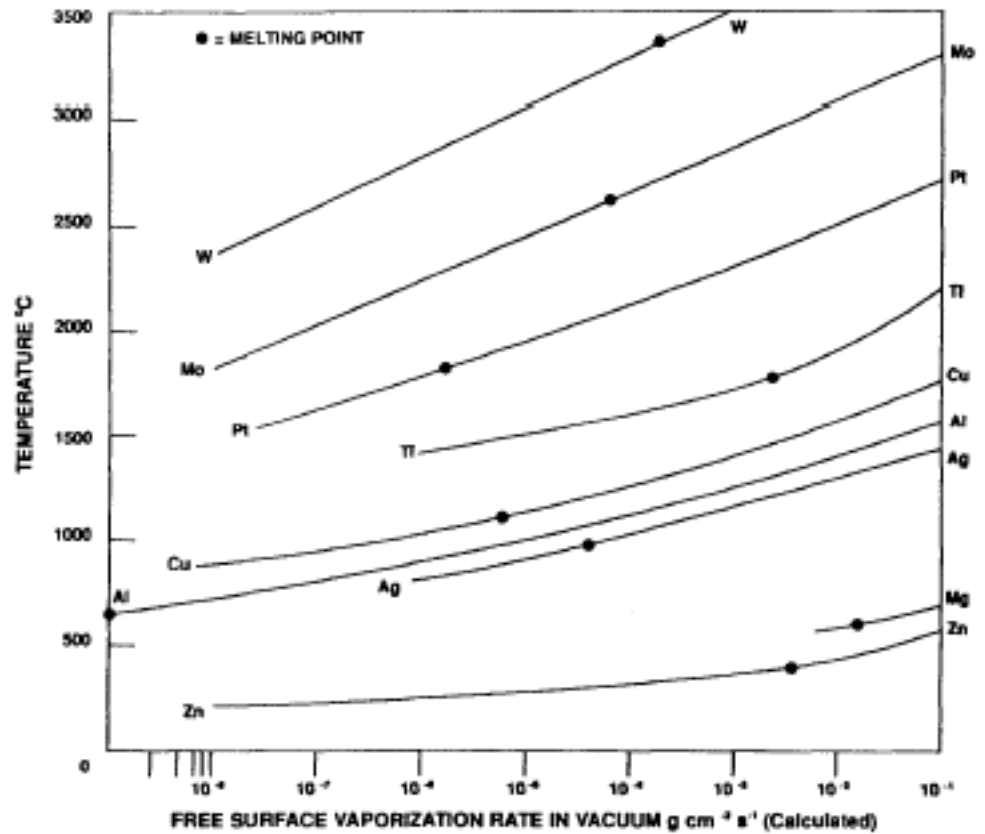


Figura 2.2.- Velocidad de vaporización libre para algunos de los elementos [2]

2.1.2 .- DISTRIBUCIÓN DEL FLUJO DE MATERIALES VAPORIZADOS

Para baja velocidad de flujo del vapor se puede describir la distribución del material vaporizado con una función coseno. En ausencia de colisiones, las partículas se desplazan a lo largo de líneas rectas de la fuente al sustrato siguiendo el camino que se define en la vista. En el caso de fuente puntiforme las partículas siguen una distribución de grosor sobre el sustrato que depende de la geometría y la posición relativa de este con respecto a la fuente. Una distribución homogénea de espesor sería en un sustrato esférico con una fuente puntiforme situada en el centro de la esfera propia. En un sustrato plano situado por encima de un punto de origen se obtiene, sin embargo, una función de distribución cosenoidal.

$$\frac{dm}{dA} = \left(\frac{E}{\pi^2}\right) \cos \phi \cdot \cos \theta$$

Unidades en Kg / m² [3.2]

donde:

dm / dA = masa por unidad de area (densidad x espesor)

E = masa total evaporada

r = distancia entre el sustrato y la fuente

ϕ = ángulo entre la trayectoria y la normal al sustrato

θ = ángulo entre la normal a la fuente y la normal al sustrato



(b)

31

energía cinética igual a $3/2kT$ (k constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta) y tienen distribución de velocidad que sigue la ley de Maxwell-Boltzmann.

2.1.3 .- VAPORIZACION DE ALEACIONES, MEZCLAS Y COMPUESTOS

Los componentes de las aleaciones y mezclas evaporan, según un informe con una relación proporcional a sus presiones de vapor saturado (con componentes de alta presión de vapor se evaporan más rápidamente que aquellos con baja presión de vapor). Esta relación se conoce la Ley de Raoult, y también se sabe que puede ser utilizado para purificar el material a través de una vaporización / condensación selectiva.

La vaporización de una aleación produce en ocasiones una película de composición variable que puede ser indeseable. A menudo es posible restaurar la cantidad de constituyentes que se evaporan más rápidamente utilizando una fuente de alimentación de los materiales necesarios que se introduce durante la deposición. Los compuestos se evaporan a menudo con una amplia gama de formas: atómica, grupos de moléculas, moléculas disociadas o parcialmente disociadas.

2.1.4 .- CALENTAMIENTO DEVIDO A LA RADIACION

La energía "E" irradiada por una superficie caliente está dada por $E = \sigma T^4 A$, donde σ es la emitancia de la superficie, T es la temperatura absoluta y A

es su área. La energía irradiada por una fuente de vaporización calienta toda la superficie en la cámara y da lugar a un aumento de la temperatura del sustrato, de la desorción del gas de la superficie y la aparición de contaminantes en las superficies. Para minimizar este fenómeno, se puede hacer lo siguiente:

- Tratar de tener pequeñas áreas irradiantes en la fuente.
- Introducir en la cámara de proceso el material para procesar ya caliente.
- Utilizar pantallas radiales.
- Utilizar un cierre (shutter) por encima de la fuente con el fin de que no alcance una velocidad de evaporación a régimen.
- Acelerar la evaporación del material.

2.2 .- FUENTES DE CALOR POR EVAPORACIÓN

La evaporación térmica requiere que una gran cantidad de material sea calentado hasta que tenga una considerable presión de vapor. Las técnicas más comunes de calentamiento para la evaporación o la sublimación son: el calentamiento con resistencia y el calentamiento por haz de electrones a alta o baja energía (haz de electrones). En la mayoría de los casos, se calienta una determinada cantidad de material (carga), pero en algunos casos hay prevista una fuente de alimentación y el material se añade poco a poco sin tener que reabrir la sala, en otros casos el material se evapora hasta su colapso total mientras que en otros, la evaporación se interrumpe una vez obtenida la capa de

deposición deseada. El calentamiento a resistencia es el más comúnmente usado para vaporizar los materiales a temperaturas por debajo de unos 1500 ° C, mientras que el haz de electrones se prefiere para temperaturas superiores a 1500 ° C.

2.2.1 .- FUENTE DE CALOR POR RESISTENCIA

Como se puede entender en el nombre, esta técnica consiste en calentar el material mediante el efecto Joule causado por el paso de corriente a través de una resistencia. Para un correcto funcionamiento, el líquido del material evaporante no debe reaccionar con el material de la fuente y no debe entrar dentro de la cámara, para esto se utilizan los crisoles y los filamentos se encargan de mantener bien fundido el material. Algunos tipos de configuraciones se muestran en la Figura 2.4. Los materiales típicos que se realizan con estas fuentes son W, Ta, Mo, C y cerámicos compuestos BN TiB₂. El calentamiento por efecto joule es típicamente generado por los transformadores en corriente alterna a baja tensión (<10V) y de alta corriente (algunos centenares de amperios). Es importante durante la fase de diseño de la fuente el tener en cuenta cualquier deformación a causa del calentamiento y para algunos es absolutamente necesario sistemas de refrigeración (normalmente agua).

Para aumentar la eficiencia de la fase de calentamiento es preferible utilizar soluciones con una alta superficie de contacto, o el uso de fuentes con grandes áreas bañadas. Filamentos simples envueltos o enrollados en espiral, son fuentes muy versátiles y relativamente económicas. Los filamentos son típicamente de tungsteno, pero también se encuentran en molibdeno y tantalio.

Antes de proceder a la etapa de los depósitos es una buena idea crear un ambiente precalentado. Las principales ventajas son:

- Mejor contacto térmico entre evaporante y la resistencia durante el depósito.
- La eliminación de las impurezas y contaminantes volátiles presentes en el material y la resistencia

Esta fase preparatoria se puede hacer fuera de la cámara, teniendo cuidado de no contaminar el material durante la reentrada en la cámara, o también en el interior de la cámara con un obturador (shutter) para proteger el sustrato de los contaminantes que inicialmente se evaporan de la fuente. Para aprovechar al máximo la evaporación es necesario usar escudos térmicos en torno a la fuente a fin de reducir la dispersión de calor dentro de la cámara y, por tanto la potencia necesaria, para permitir que la fuente alcance temperaturas más altas y más uniforme sobre todo en casos con grandes volúmenes de material.

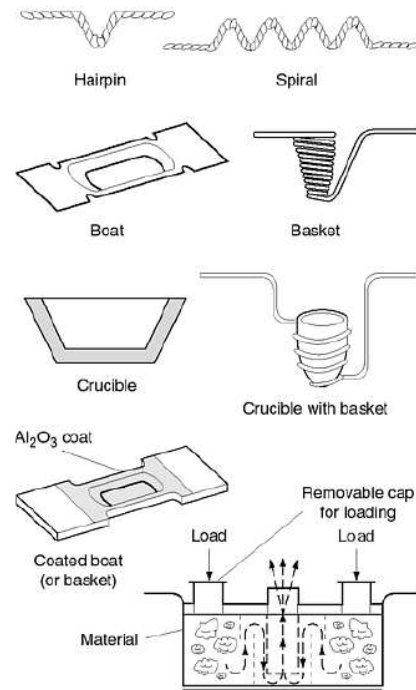


Figura 2.4.- Configuración de fuente de la resistencia [3]

2.2.2 .- FUENTES DE CALOR CON HAZ DE ELECTRONES (E-Beam)

El uso de fuentes de haz de electrones se hace necesaria en los casos en que necesitamos evaporizar materiales refractarios como la mayor parte de los materiales cerámicos, vidrio, carbono y algunos metales refractarios. En la evaporización de material eléctricamente aislante se puede generar, en la superficie, acumulaciones de cargas indeseables que desencadenan arcos eléctricos causantes de la liberación de contaminantes en la sala.

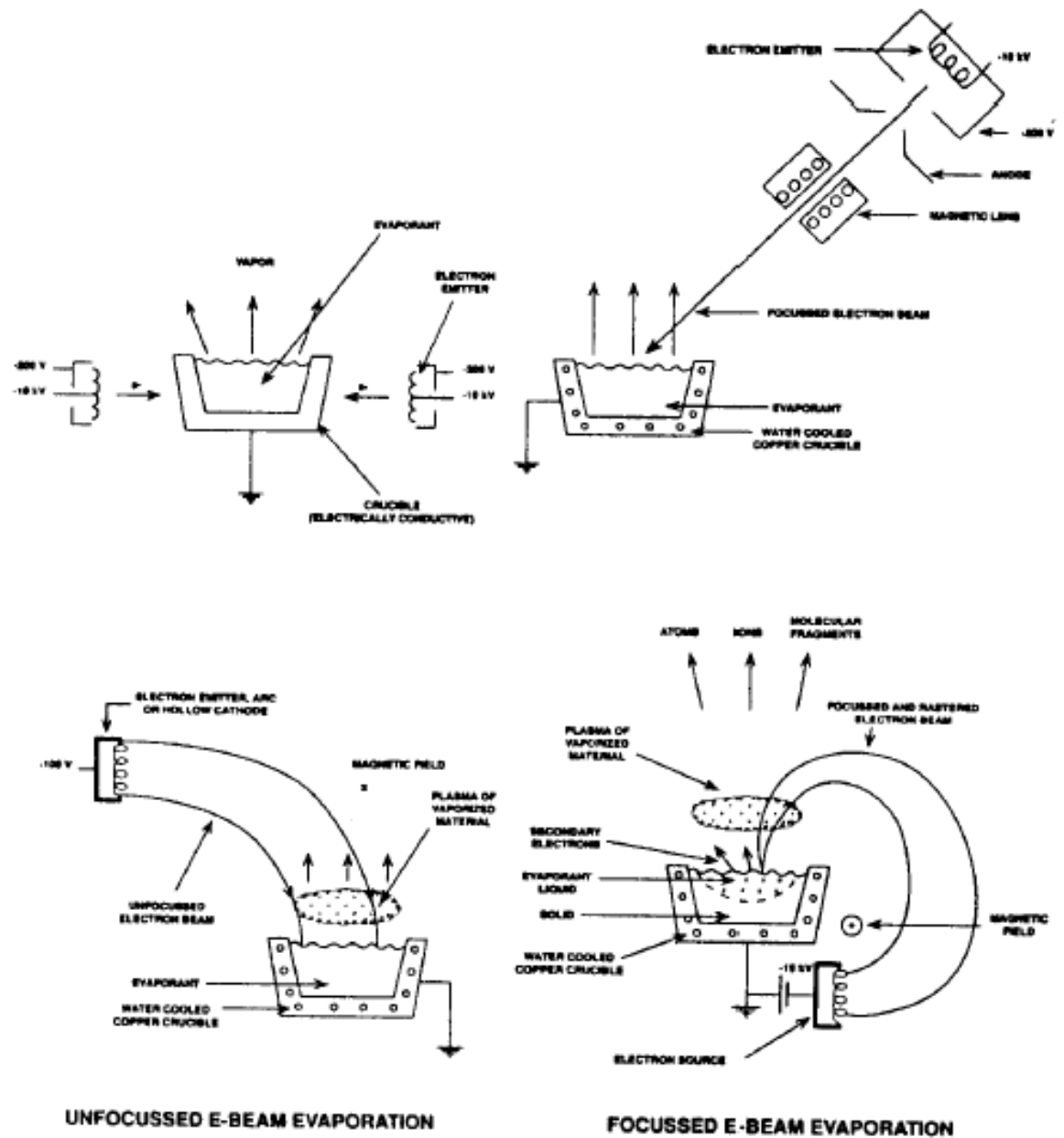


Figura 2.5.- Configuración de las fuentes de haz de electrones [4]

En el caso del “e-beam” desviado (fig.2.5), los electrones vienen primero emitidos por un filamento térmico y, a continuación, acelerados por un campo eléctrico de alta tensión (hasta 10-20 kV) y, por último, un campo magnético o eléctrico desvía y focaliza el haz electrónico en la superficie del material a vaporizar. Con esta técnica encontramos algunos problemas para el filamento incandescente que podría reaccionar con gases reactivos y residuos. En un caso extremo y suponiendo un filamento de tungsteno con oxígeno presente en la cámara, el filamento podría quemarse o romperse inmediatamente.

En la mayoría de las fuentes de haz electrónico, el haz es magnéticamente desviado a ángulos superiores a 180° para evitar la deposición de material evaporado sobre el filamento. El haz se concentra en el material a evaporar, por lo general dentro de un crisol de cobre refrigerado por agua. El haz de electrones, puede en algunos casos, moverse sobre la superficie de forma controlada cuando es necesario cubrir un área grande. Existen fuentes constituidas de diversos crisoles, lo que permite la deposición de diferentes materiales simplemente moviendo el haz o desplazando el crisol hasta la nueva celda con el otro material.

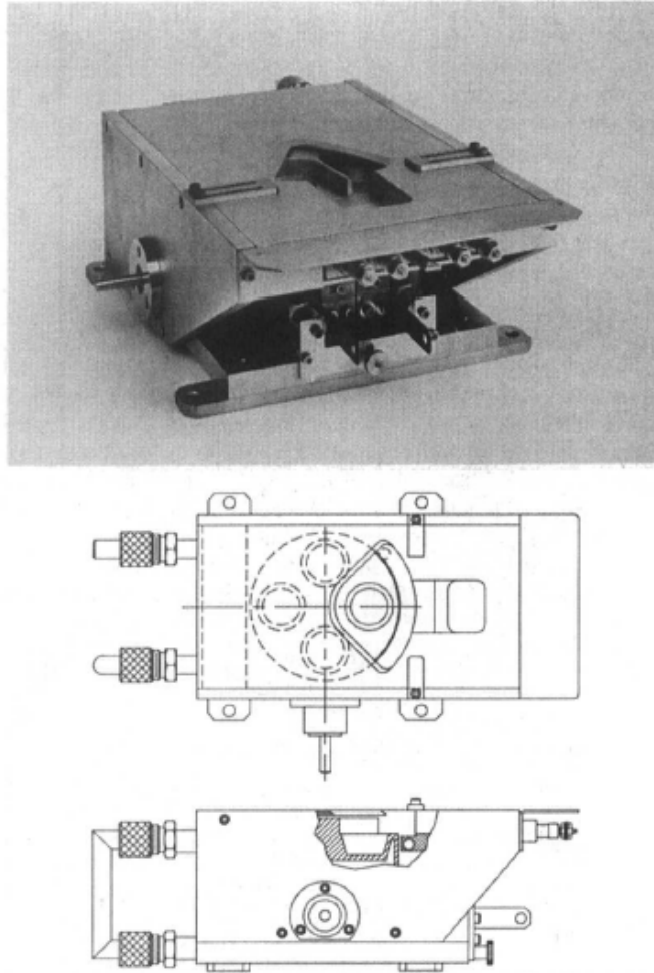


Figura 2.6.- Foto y dibujo de una fuente de haz electrónico con 4 crisoles [5]

El bombardeo de electrones de alta energía sobre la carga a evaporar produce también electrones secundarios que son magnéticamente desviado hacia el potencial de la tierra. Estos electrones ionizados pueden producir que una parte de la solución de material cree una carga electrostática negativa obstaculizando así la continuación de la deposición. La carga formada podría tener una distribución de carga no uniforme alterando de modo impredecible la formación de la película. Para resolver este problema, se puede colocar un disco cargado positivamente sobre la fuente de modo que

desvíe los iones generados, o también se puede colocar el sustrato con un ligero potencial negativo, mientras se mantenga un valor uniforme mantenimiento en toda la superficie.

Los cañones electrónicos de alta tensión no se utilizan en presencia de plasma por que los iones positivos de alta energía presentes en el plasma pueden producir la erosión por pulverización (sputtering) del filamento térmico. Debido a la presencia del filamento incandescente encontramos problemas con la dirección de e-beam en el medio ambiente del gas reactivo. Para utilizar e-beam en un ambiente reactivo o con plasma es necesario separar el filamento térmico de la cámara de deposición, trabajando con dos camaras separadas; el tabique que separa las dos cámaras tendrá un orificio para el paso del haz de electrones.

Evaporation Characteristics of Materials

Material	Minimum evaporation temperature ^a	State of evaporation	Recommended crucible material	Deposition rate (Å/s)	Power (kW) (e-beam ^b)
Aluminum	1010	Melts	BN	20	5
Al ₂ O ₃	1325	Semimelts		10	0.5
Antimony	425	Melts	BN, Al ₂ O ₃	50	0.5
Arsenic	210	Sublimes	Al ₂ O ₃	100	0.1
Beryllium	1000	Melts	Graphite, BeO	100	1.5
BeO		Melts		40	1.0
Boron	1800	Melts	Graphite, WC	10	1.5
BC		Semimelts		35	1.0
Cadmium	180	Melts	Al ₂ O ₃ , quartz	30	0.3
CdS	250	Sublimes	Graphite	10	0.2
CaF ₂		Semimelts		30	0.05
Carbon	2140	Sublimes		30	1.0
Chromium	1157	Sublimes	W	15	0.3
Cobalt	1200	Melts	Al ₂ O ₃ , BeO	20	2.0
Copper	1017	Melts	Graphite, Al ₂ O ₃	50	0.2
Gallium	907	Melts	Al ₂ O ₃ , graphite		
Germanium	1167	Melts	Graphite	25	3.0
Gold	1132	Melts	Al ₂ O ₃ , BN	30	6.0
Indium	742	Melts	Al ₂ O ₃	100	0.1
Iron	1180	Melts	Al ₂ O ₃ , BeO	50	2.5
Lead	497	Melts	Al ₂ O ₃	30	0.1
LiF	1180	Melts	Mo, W	10	0.15
Magnesium	327	Sublimes	Graphite	100	0.04
MgF ₂	1540	Semimelts	Al ₂ O ₃	30	0.01
Molybdenum	2117	Melts		40	4.0
Nickel	1262	Melts	Al ₂ O ₃	25	2.0
Permalloy	1300	Melts	Al ₂ O ₃	30	2.0
Platinum	1747	Melts	Graphite	20	4.0
Silicon	1337	Melts	BeO	15	0.15
SiO ₂	850	Semimelts	Ta	20	0.7
SiO	600	Sublimes	Ta	20	0.1
Tantalum	2590	Semimelts		100	5.0
Tin	997	Melts	Al ₂ O ₃ , graphite	10	2.0
Titanium	1453	Melts		20	1.5
TiO ₂	1300	Melts	W	10	1.0
Tungsten	2757	Melts		20	5.5
Zinc	250	Sublimes	Al ₂ O ₃	50	0.25
ZnSe	660	Sublimes	Quartz		
ZnS	300	Sublimes	Mo		
Zirconium	1987	Melts	W	20	5.0

^a Temperature (°C) at which vapor pressure is 10⁻⁴ torr.^b For 10 kV, copper herth, source-substrate distance of 40 cm.**Tabla 2.1.-** Parámetros de la evaporación por haz de electrones con una serie de materiales [6]

2.2.3 .- CRISOLES

Los crisoles tienen la tarea de contener el material fundido durante la evaporación. De su geometría depende la distribución del flujo de vapor, que puede variar con el nivel de material fundido durante el proceso. Los crisoles realizados en material conductor pueden ser calentados haciéndolos atravesar una corriente eléctrica. El más común de los metales refractarios que se utilizan para hacer los crisoles son tungsteno, molibdeno, tantalio o aleaciones de metales refractarios como TZM (titanio y circonio con aleaciones de molibdeno).

Para el caso del electron-beam donde el calentamiento implica directamente al material que se evapora se utilizan los crisoles enfriados, comunmente hechos de cobre y enfriados con agua. La importancia del flujo de refrigerante es muy importante en el caso de que el material fundido podría reaccionar con el material del que esta compuesto el crisol, de echo si el enfriamiento es eficaz se forma entorno al material fundido, un depósito de material sólido de la misma naturaleza evitando así los problemas relacionados con las reacciones químicas. En algunos casos, se interpone entre el crisol y el material a evaporar un revestimiento extraíble llamado “de línea”, generalmente realizado en material de baja conducción en modo de poder alcanzar temperaturas mas altas sin dañar al crisol. La línea resulta muy útil en el caso de que el material a evaporar se encuentre en estado de polvo, apenas movido. Las lineas son tipicamente realizadas en grafito pirolítico, nitruro de boro pirolítico, BN/TiB₂, BeO Al₂O₃.

2.2.4 .- OTROS TIPOS DE FUENTES

Existen otros tipos de fuentes diferentes de aquellas calentadas por resistencia o haz de electrones. Aquí se muestran dos métodos muy rápidos pero poco utilizados debido a su menor difusión o su uso específico.

- Fuentes de Radiofrecuencia (RF): usando la radiofrecuencia directamente podemos calentar directamente el material a evaporar o calentar el recipiente que contenga el material (calentamiento indirecto). En los casos de calentamiento directo el crisol puede ser enfriado si es necesario.
- Fuentes Flash: para depositar una película de una aleación de cuyos componentes tienen presiones de vapor saturado muy diferentes, se puede utilizar el flash de evaporación, en la que una pequeña cantidad de material es completamente vaporizada en un tiempo muy corto. Se irían introduciendo nuevas pequeñas cargas hasta llegar a la deseada formación de la película. Esta técnica se puede lograr utilizando una superficie muy caliente en la que dejar caer una pastilla a la vez, o que se pueda contactar a la punta de un cable de acuerdo a ciertos intervalos. Otros productos de una fuente de flash proporcionan la utilización de pequeñas explosiones de filamentos eléctricos con otras corrientes, o el uso de láser pulsantes (LAD – Laser Ablation Deposition PLD – Pulsed Laser Deposition).

2.3 .- TRANSPORTE DEL MATERIAL EVAPORADO

En el ambiente de alto vacío, el vapor efectúa la ruta fuente-sustrato siguiendo un camino a vista (Figura 2.7), con pocas colisiones contra los residuos de las moléculas de gas residual (a lo largo del camino libre medio).

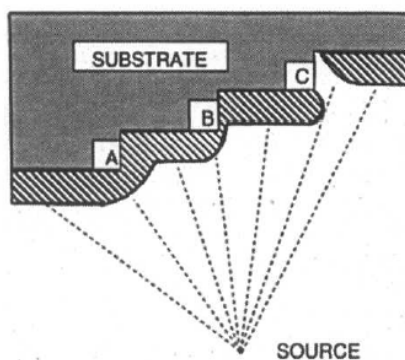


Figura 2.7.- Trayectoria a vista de los átomos del material evaporado, con problemas de recubrimiento por causas geométricas (efecto sombra) [7]

2.3.1 .- ENMASCARAMIENTO DEL FLUJO

Se puede utilizar el enmascaramiento físico para interceptar el flujo natural de vapor a fin de que podamos producir recubrimientos con formas particulares, la eficacia de estas depende del contacto entre la máscara y superficie, del espesor de la máscara y del alineamiento entre fuente, máscara y sustrato . Se puede usar el enmascaramiento móvil para controlar el espesor de la capa depositada.

2.4 .- CONDENSACION DEL MATERIAL EVAPORADO

Cuando los átomos evaporados térmicamente llegan a la superficie del sustrato, no siempre se condensan: de hecho es más común, que vengan reflejados o que se re-evaporaren. La re-evaporación está en función de la temperatura de la superficie y del flujo de átomos en la deposición: una superficie caliente puede comportarse como un espejo de átomos. Por ejemplo, intentar la deposición de cadmio en una superficie de acero que tiene una temperatura superior a 200 °C nos conduce a la total re-evaporación del cadmio sin ninguna formación de película [8]. Este comportamiento en la parte caliente de la superficie puede ser utilizada para depositar los átomos haciéndolos seguir una trayectoria no rectilínea un poco como si fueran bolas de billar contra las bandas.

La películas delgadas depositadas en vacío suelen tener tensiones de tracción residual, excepto que el depósito no se produzca a altas temperaturas, es en cambio bastante rara, la presencia de tensiones residuales de compresión. En general, estas películas no tienen la densidad más alta posible. Los compuestos depositados con estas técnicas, durante la fase de condensación, a menudo pierden parte del componente más volátil o de masa inferior.

2.4.1 .- ENERGÍA DE CONDENSACION

Cuando un átomo térmicamente evaporado se condensa en una superficie, libera

una energía de condensación que depende del contenido energético del vapor, de las condiciones del ambiente y de las posibles reacciones químicas, que podemos resumir en:

- El calor de la evaporación o la sublimación (salto de entalpía debido a la evaporización) - unos pocos eV por átomo, que incluyen también la energía cinética de las partículas comunmente 0,3 eV.
- La energía para la refrigeración a temperatura ambiente - depende de la capacidad térmica y del salto de temperatura.
- La energía asociada con una posible reacción química (calor de reacción)- exotérmica o endotérmica.
- Calor de solución - energía liberada en caso de formación de soluciones o aleaciones.

Aunque la proporción de la energía cinética media del vapor contabilizada en el calor de vaporización, no es muy elevada, aproximadamente el 10%, ha sido verificado que influye mucho sobre la estructura final y sobre las propiedades de la superficie. A alta velocidad de deposición la energía de condensación puede determinar un calentamiento notable del sustrato. Los principales factores que influyen en la tasa de deposición son la fuente de energía, la geometría del sistema y los materiales involucrados. Por lo general, la potencia suministrada a la fuente está regulada por el control de la velocidad de deposición.

En lo que respecta a la distribución de espesor del material depositado es muy difícil lograr una capa uniforme, el método más utilizado es mover al azar el sustrato por encima de la fuente. Otros inconvenientes son causados por el estado de la superficie del sustrato, como se comentó anteriormente la deposición sigue una trayectoria en a vista y en los casos de superficies no planas o rugosas se presentan efectos de sombra en la geometría. Efectos críticos se pueden encontrar en casos de geometrías con ángulos o salientes, deposiciones con flujo angulado, o presencia de partículas contaminantes.

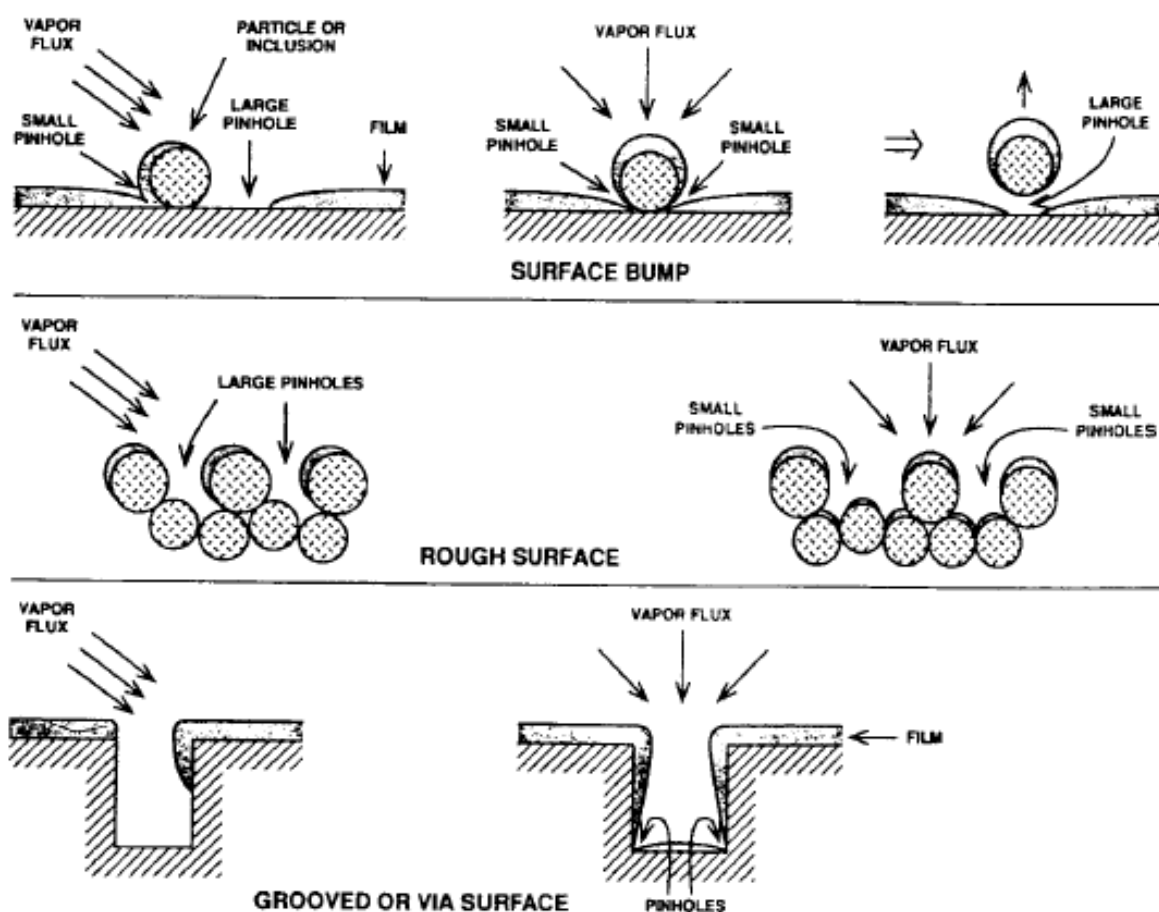


Figura 2.8.- Algunos posibles problemas relacionados con el efecto de la sombra en la deposición de la película [9]

2.4.2 .- DEPÓSITO DE ALEACIONES, MEZCLAS Y COMPUESTOS

La principal diferencia entre la aleación y la mezcla, en el caso de los materiales compuestos, es que una aleación se compone de átomos con proporción estequiométrica que respeta el valor de la solubilidad de un elemento en otro. Si la solución es superior a estos límites, se trata de mezclas. Con las técnicas pvd es posible depositar mezclas con átomos finamente dispersos sólo si el sustrato permanece suficientemente frío, de hecho, aumentando la temperatura se podría proporcionar la energía necesaria para la difusión y, comprobar así una separación de fases.

Es posible depositar una aleación por evaporación directa sólo si las presiones de vapor tienen valores similares, si no, la composición del vapor varía con la ejecución de la evaporación en función del punto de fusión y, por tanto, también varía la composición de la película. Las películas de aleación se pueden obtener mediante el depósito alternando de capas de diferentes fuentes con más crisoles, las capas vendrán luego calentadas favoreciendo así la difusión y obteniendo por fin una película continua. Esta técnica permite obtener una película multi-estrato con una interfaz gradual con la ventaja de una mejor adherencia.

2.5 .- CONFIGURACIÓN DE DEPOSICION TERMICA EN VACÍO

Por lo general, la cámara de deposición es bastante grande, por que los valores

del calor irradiado de la fuente son altos, y por lo tanto, requieren una buena distancia entre la fuente y el sustrato, esto evita que la energía térmica irradiada condicione el crecimiento de la película de manera indeseada. Sólo algunos raros casos, como el “Web-coating” se puede tener una distancia fuente-sustrato mínima, ya que en este caso, el sustrato se mueve rápidamente. Como ya se ha mencionado, la función primaria del sistema de bombeo que realiza el vacío en la cámara de deposición consiste en reducir el nivel de gas y de vapores contaminantes.

2.5.1 .- CAMARA DE DEPOSICION

En la Figura 2.9 se puede ver algunas de las posibles configuraciones de cámaras de proceso para la deposición PVD en vacío con evaporación térmica.

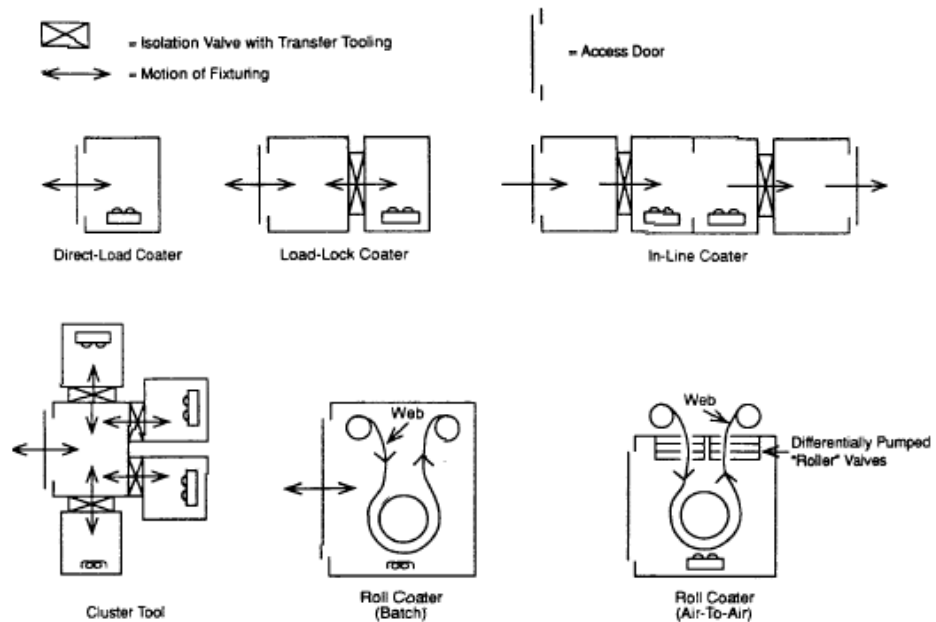


Figura 2.9.- Configuraciones de cámaras en vacío para deposiciones con fuente térmica [10].

El sistema de carga directa ("direct-load" o "bath-type"), arriba a la izquierda en la fig. 2.9, es más simple, más flexible y menos costoso, por lo que resulta el más difundido. En esta configuración, la cámara de proceso se abre para insertar o retirar los equipos necesarios para el proceso y los materiales. Un inconveniente de este sistema es la contaminación de las superficies internas debido a su apertura al exterior, que puede dar lugar a impredecibles variabilidad del proceso. En la Figura 2.10 se enumeran los principales componentes que se pueden encontrar en una cámara de deposición de tipo bañera o "bath-type".

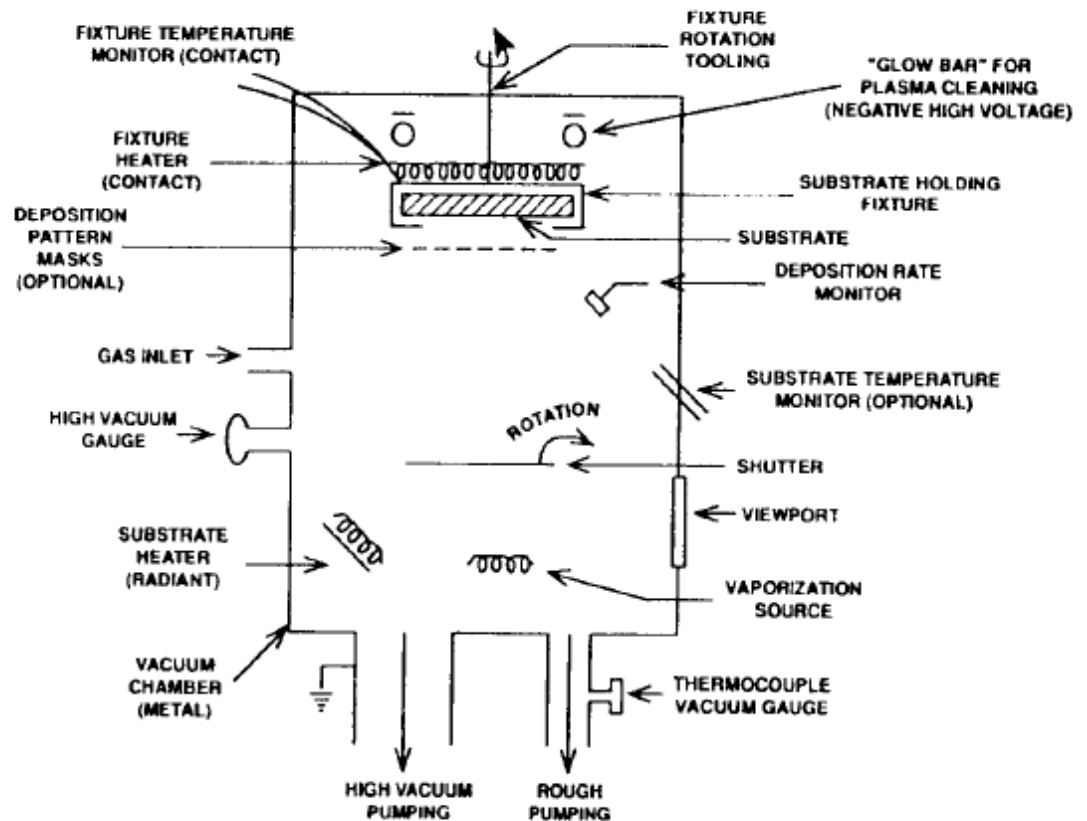


Figura 2.10.- Cámara de proceso "bath-type" con los posibles dispositivos relativos [11].

2.5.2 .- SISTEMA DE FIJACIÓN

Un sistema de sujeción para una deposición en vacío esta constituido por sus propios dispositivos que sostienen el sustrato y cualquier equipo dedicado al movimiento del sustrato, que varían la posición y el ángulo de la superficie en relación con la dirección del flujo. El aparato de movimiento más común es parecido a una tapa esférica ya que mantiene una distancia constante entre la fuente y el sustrato. Cada sistema de fijación-movimiento esta pensado para mejorar el recubrimiento de las superficies, para obtener un espesor más uniforme del material depositado, y para tener unas propiedades más consistentes en la película. Hay que entender que ningún sistema de movimiento puede cubrir todos los ángulos de incidencia y cualquier variación de espesor en superficies complejas, sin embargo, equipo de modelado pueden ayudar a determinar y alcanzar las condiciones óptimas. También las superficies de fijación sufren el flujo de materiales en deposición, y por tanto deben ser periódicamente limpiadas con mucho cuidado.

En el proceso de evaporación el papel desempeñado por el material de origen o fuente es generalmente escaso, a menos que se recurra a un particular medio de fijación y movimiento para interceptar la máxima cantidad posible de flujo evaporado. Una manera sencilla de limitar este aspecto negativo puede ser aquel en el que se posiciona el sustrato lo mas cerca posible a la fuente de evaporación, al hacerlo, sin embargo, se obtiene un excesivo calentamiento del sustrato debido a las irradiaciones (véase la Sección 2.1.4), por lo que es bueno saber evaluar el efecto de las soluciones de este tipo.

2.5.3 .- SHUTTERS (OBTURADORES)

El “shutter” u obturador (Fig.2.11) es un dispositivo simple pero con una importante función dentro de un sistema de deposición térmica en vacío, debe aislar el sustrato de la fuente, mientras se produce el calentamiento inicial, la salida del gas, y la fusión del material, evitando así posibles contaminaciones de la superficie del sustrato. El funcionamiento es muy simple, interceptar el flujo en evaporación impidiendo la llegada al sustrato. El obturador es útil también para definir el tiempo efectivo de deposición: se mantiene “cerrado” (sustrato protegido) hasta que haya un régimen de flujo uniforme y, a continuación, "se abre" para permitir el depósito, y, por último, al final del tiempo deseado, viene nuevamente cerrado para detener el flujo sobre el sustrato.



Figura 2.11.- Obturador circular con movimiento traslatorio [catálogo MDC vacuum products corporation]

2.5.4 .- SISTEMAS DE CALENTAMIENTO Y REFRIGERACION DEL SUBSTRATO

Es a menudo deseable calentar el sustrato antes de empezar la deposición. Para ello se puede crear un sistema de fijado móvil. Muy utilizado en los sistemas a vacío es el calentamiento producido por irradiación a través de una lámpara de cuarzo-tungsteno. Otros métodos utilizados son la calefacción por electrones acelerados, o utilizando el láser en el caso de la calefacción localizada.

El enfriamiento del sustrato, por lo general necesario durante el depósito, viene realizado por sistemas de fijación enfriados con un oportuno equipo o con circuitos de refrigeración. Como materiales de refrigeración se utilizan: agua, aceite, mezclas de agua-etilen glicol, hielo seco-acetona, nitrógeno líquido.

2.5.5 .- REVESTIMIENTOS Y ESCUDO PROTECTORES

Para evitar el depósito de material en las superficies de la cámara es posible utilizar oportunos revestimientos y escudos protectores. Hay disponible modelos reutilizables después de la limpieza adecuada. Un método de recubrimiento muy común es aquel que implica el uso de papel de aluminio. Se observó que los rollos de papel de aluminio que se encuentran en los supermercados están recubiertos con aceite y deben ser bien limpiados para su uso en el sistema de deposición.

2.5.6 .- LIMPIEZA IN SITU

Muchos sistemas de deposición en vacío están equipados con equipos para la limpieza de la superficie del sustrato en el interior de la cámara de proceso, justo antes de iniciar la deposición. Esto significará la eliminación de pequeñas cantidades de contaminantes que se han formado en el momento de la limpieza externa del sustrato, normalmente vapor de agua y vapores de hidrocarburos debido al contacto con el aire. Hay que subrayar, que la limpieza in situ no pretende sustituir a la limpieza externa de los sustratos. En casos extremos, para obtener una superficie extremadamente limpia, puede ser necesario un largo tiempo, incluso varios días.

Las técnicas que habitualmente se utilizan para la limpieza in situ son:

Limpieza de Plasma - es la técnica más común, en particular en los sistemas de revestimientos ópticos. Se puede hacer uso de un plasma de gas inerte o con un plasma que contiene gases reactivos (Reactive Plasma Etching- RPE), que forman productos volátiles con los contaminantes. En el caso de plasma con un gas inerte, se lleva a cabo los llamados iones de depuración “ ion scrubbing”, los iones de gas inerte son acelerados contra el sustrato, provocando la desorción de los contaminantes (por ejemplo, agua) sin dañar la superficie y sin causar una pulverización física en sí.

Reactive Ion Etching - en esta técnica (Reactive Ion Etching - RIE) se utilizan iones positivos y altamente reactivos de energía para bombardear la superficie

con una energía mayor que en la técnica RPE. Los iones son acelerados contra el sustrato, mantenido a un potencial negativo.

Limpieza Sputter – en la limpieza sputter o limpieza por pulverización se aprovechan la expulsión física (pulverización), en lugar de las reacciones químicas para eliminar las capas superficiales del sustrato y los contaminantes con ellos. Es un proceso de limpieza al que podemos llamar "universal", porque, al menos en teoría, cualquier agente contaminante puede ser removido por pulverización. En realidad hay algunos contaminantes (por ejemplo, partículas e inclusiones de compuestos inorgánicos) que desaparecen muy difícilmente de esta manera debido a su forma. Una extrema ventaja de esta técnica es la facilidad con la que pueden integrarse en un proceso de deposición PVD. El gas que bombardea la superficie puede permanecer arraigados en el sustrato y provocar una pérdida de pertenencia a la película. Por esto, se debe proceder a un calentamiento de la superficie después de la limpieza por pulverización y antes de la deposición, a fin de liberar las partículas adsorbidas. El argón es el gas más usado para la limpieza del sistema PVD catódica.

Limpieza láser - utiliza pulsos de láser muy cortos y la energía para calentar y vaporizar rápidamente delgadas capas de material de la superficie del sustrato.

Foto-desorción - utiliza la radiación UV para eliminar térmicamente especies contaminantes (por ejemplo, el vapor de agua).

Desorción electrónico - aprovecha el bombardeo con electrones para eliminar ciertos contaminantes.

2.6 .- VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LA DEPÓSICIÓN TÉRMICA EN VACÍO

En primer lugar, se adjunta un resumen de las principales variables que influyen en un proceso de deposición térmico en vacío, y que pueden variar también de manera significativa en el rendimiento:

- Temperatura del sustrato.
- Velocidad de deposición.
- Características del medio ambiente, la presión, las especies gaseosas...
- Ángulo de incidencia del flujo de los átomos en la deposición.
- Química y la morfología de la superficie del sustrato.

En la tabla 2.2. se resumen las ventajas y limitaciones de la técnica de deposición térmica en vacío en comparación con otras técnicas de PVD.

Ventajas	Defectos
<ul style="list-style-type: none"> * Es una técnica relativamente barata en comparación con otras técnicas * La trayectoria típica "a vista" de la deposición permite el uso de * Posibilidad de utilizar fuentes con bastante área * Pueden obtenerse velocidades de deposición elevadas * Relativa facilidad de monitorar la velocidad de deposición * El material que se evapora se pueden encontrar en diversas formas óptimas * Un material a evaporar puede ser de alta pureza con un costo relativamente * Posibilidad de tener diferentes cámaras de proceso con un una buena limpieza 	<ul style="list-style-type: none"> * La trayectoria "a vista" de deposición genera una mala cobertura de zonas y una falta de uniformidad en grandes zonas * No adecuado para depositar diferentes tipos de aleaciones y compuestos * altos valores de calor por irradiación * Mala utilización de los materiales vapores * Propiedades no óptimas de las películas obtenidas * Pocas variables de proceso disponibles

Tabla 2.2 .- Ventajas y defectos de la técnica de deposición térmica en vacío en comparación con otras técnicas de PVD

La deposición térmica en vacío es el proceso PVD más eficiente energéticamente, en el cual casi no hay problemas particulares de recubrimiento del sustrato, de adhesión o de propiedades de la película, y es en general el proceso PVD mas extendido.

2.7 .- APLICACIONES DE LA TECNICA PVD

La deposición por evaporación en vacío es la técnica más empleada entre todos los procesos de deposición PVD. Sus aplicaciones incluyen:

Revestimientos eléctricamente conductores – metalización de cerámica (por ejemplo, Ti-Au, Ti-Pd-Au, Al-Cu-Si, Cr-Au ...) metalización de semiconductores (por ejemplo, Al: Cu (2%) en Si), metalización por condensación (por ejemplo, Zn, Al).

Revestimientos ópticos - recubrimientos multi-capa y anti-reflejo, espejos de calor, y revestimientos resistentes a la abrasión entre otros.

Revestimientos decorativos - (por ejemplo, “Al”, “Au” sobre plástico...).

Barrera impermeable contra la humedad y el oxígeno.

Revestimientos resistentes a la corrosión - (por ejemplo, de “Al” sobre acero).

Revestimientos aislantes para microelectrónica.

Revestimientos de “Si” para electrografía o xerografía.

Realización de estructuras independientes.

Recubrimiento de aceros de alta resistencia para evitar fragilización debido al hidrógeno en los procesos de cromado electrolítico - (por ejemplo, “Cd” sobre el acero – *vacuum cad plating*)

CAPÍTULO 3

ESTRUCTURA DE LAS PELICULAS

A nivel atomisítico la crecida de las películas depositadas por técnicas de PVD es el resultado de la condensación de los átomos que inicialmente se encuentran en la superficie con una cierta movilidad. Las propiedades de la película así formada depende de cuatro factores principales que influyen en el modo de crecimiento:

- condiciones de la superficie del sustrato - por ejemplo, morfología de la superficie, defectos en la superficie ...
- Detalles del proceso de depósito y geometría del sistema - por ejemplo, la distribución del ángulo de incidencia, la temperatura del sustrato ...
- Detalles sobre la formación de la película sobre el sustrato - por ejemplo, movilidad de los átomos en la superficie, formación de la interfaz ...
- Proceso y reacciones después de la deposición - por ejemplo, reacciones de la superficie de la película con el ambiente, ciclos térmicos o de aplicación mecánica, corrosión, degradación de la interfaz...

Un factor importante en el crecimiento de la película depositada atómicamente es la distribución angular (ángulo de incidencia) del flujo de los átomos. Esta varía para cada geometría y deposición y para cada tipología de fuente de vaporización. En el caso de que la fuente este muy proxima a una fuente puntiforme y haya una gran distancia fuente-sustrato, la distribución angular en un punto de la superficie del sustrato será pequeña. Si el vapor tiene su origen en una amplia zona, la distribución angular en un punto en el sustrato será alta.

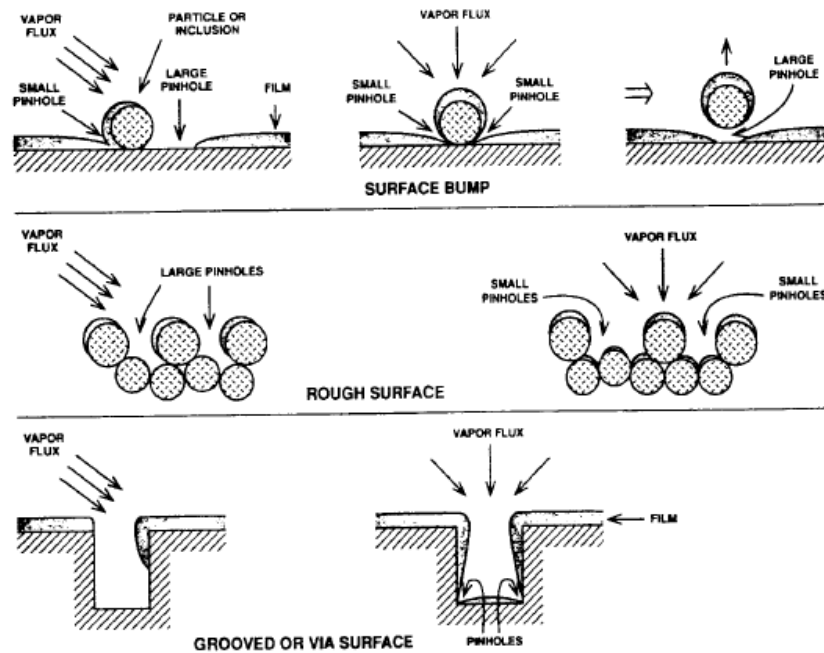


Fig. 3.1.- Algunos problemas en relación con el ángulo de incidencia del flujo y el efecto sombra en la deposición de la película [1].

Las etapas de la formación de la película son básicamente resumibles en:

1. Condensación y nucleación de los átomos en la superficie.
2. Crecimiento de los núcleos.
3. Coalescencia y formación de las interfaces.
4. Crecimiento de la película.
5. Cambios post-deposición.

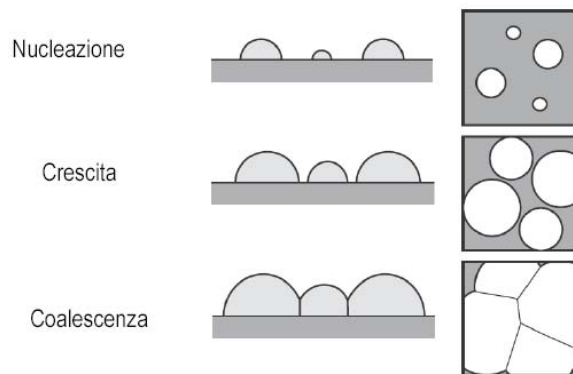


Figura 3.2.- Fases de nucleación, crecimiento de los núcleos y coalescencia de los núcleos en la formación de la película.

La estructura final de la película puede variar de un único cristal a tipología amorfa, pasando de forma policristalina, con granos que son columnas que equidistantes. Algunos materiales pueden ser depositados con el fin de obtener una de estas posibles estructuras actuando sobre el método de deposición utilizado y sobre los parámetros ambientales. En general, son siempre los principios de la termodinámica los que conducen las transformaciones y se decide si un determinado fenómeno puede suceder o no.

3.1.- DEL VAPOR A LOS ATOMOS

En esta sección vamos a describir los factores que controlan las primeras etapas de crecimiento de películas delgadas sobre un sustrato. El proceso comienza con una superficie de un sustrato, que tiene una temperatura T_s , expuesta a un vapor del material de la película, que tiene una temperatura de T_v . Para formar por ejemplo, una película constituida por un único cristal, los átomos de vapor deben

llegar a la superficie del sustrato, adherirse a ella, y disponerse en las posiciones de equilibrio del retículo previsto siempre antes que cualquier defecto estructural se quede atrás del frente de crecida. Para formar una película amorfa, sin embargo, los átomos deben evitar llegar a la posición de equilibrio estable, una vez que han llegado a la superficie de crecida. En los casos intermedios, tienen ambas condiciones en su zona más o menos extensa de la superficie del sustrato. Este último modo (película policristalina) es la forma más habitual en la producción de películas delgadas.

Cuando los átomos del vapor están en contacto con la superficie, forman enlaces químicos con los átomos de la superficie. La temperatura del sustrato debe ser lo suficientemente baja para obtener una fase vapor supersaturada cerca del sustrato y, por tanto, permitir la condensación de los átomos. Se obtiene entonces una reducción de energía en los átomos de vapor que llegan al sustrato debido a la formación de enlaces químicos. Una fracción de todos los átomos que se unen a la superficie pueden volver a vapor cuando su energía, debido a las fluctuaciones térmicas, superan la energía de adherencia, por lo cual es conveniente que la temperatura del sustrato no sea demasiado alta para evitar la completa revaporización del material que se deposita.

Como se ha mencionado, para un crecimiento de la película es necesario que el vapor en contacto con la superficie de crecida sea supersaturado a la temperatura T_s del sustrato. En el equilibrio la energía libre por átomo de vapor es igual a la energía libre entre el vapor mismo y el interno del cristal, que genera el llamado potencial químico, lo que conduce al avance de la interfaz a través del vapor, cuando una capa de vapor se convierte en una capa interna del cristal. Si estas energías no son idénticas la interfaz no avanza.

En la deposición de la película la situación es generalmente más complicada por el hecho de que el vapor y el sustrato no son fases diferentes del mismo material, y la temperatura del sustrato es generalmente inferior a la de vapor. Por lo que no es tan fácilmente definible una presión de equilibrio del vapor. Existe de todas formas un nivel de presión de vapor por debajo del cual no crece la película, esta se convierte en la definición operativa de una presión crítica para la crecida de la película “ P_c ”.

3.2.- DE LOS ATOMOS A LA CRECIDA DE LA PELICULA

Presumiblemente cada átomo sobre la superficie permanece, en la mayor parte del tiempo, dentro de un hueco de potencial de equilibrio, bien separados de los demás niveles energéticos adyacentes gracias a una barrera de potencial “ $E_d > 0$ ”. Por razones térmicas, sin embargo, los átomos varían en su posición energética, y, en ocasiones, puede ocurrir que adquieran la energía suficiente para saltar la barrera y llegar a un potencial de equilibrio adyacente.

La difusión superficial es uno de los resultados de estos "saltos". La velocidad a la que se producen estos saltos de energía se incrementa con el aumento de la temperatura del sustrato, por que la temperatura es muy baja, o por que barrera de potencial por haber difusión es muy alta, los átomos se bloquean en la superficie sin ser capaces de llegar a los niveles de energía y posiciones reticulares óptimas, y la película tiende a crecer de una manera amorfa o con una estructura policristalina muy fina.

La superficie de crecida tiene inevitablemente defectos, granizo cristalográfico, bordes de grano, dislocaciones..., que proporcionan sitios preferenciales para la fijación de los átomos. Si la distancia de difusión es grande en comparación con el espacio entre los defectos, los átomos tienden a permanecer colocado en el defecto. Este es el caso de la *nucleación heterogénea* de la película. Si el espacio que separa los defectos en cambio es grande respecto a la distancia de difusión, los átomos tienen la oportunidad de reducir aún más el nivel de energía del sistema uniéndose y formando cluster. Esta formación de cluster estables se denomina *nucleación homogénea* de la película.

En el caso de la nucleación homogénea es necesario, sin embargo, un tamaño mínimo de las agrupaciones o cluster que forman los núcleos estables y hablar así de un crecimiento homogéneo. Comenzamos diciendo que por cada átomo, el paso de un átomo gaseoso con libertad de movimiento bidimensional sobre la superficie y un átomo asociado a una capa superficial, son con una reducción de la energía libre igual a:

$$E_{ph} = k \cdot T_s \cdot \ln\left(\frac{\rho_{ad}}{\rho_{ad}^e}\right) \quad [\text{Eq. 3.1.}]$$

Donde “K” es la constante de Boltzmann, “T_s” es la temperatura absoluta de la superficie del sustrato, “ ρ_{ad} ” es la densidad superficial de átomos presentes y ρ_{ad}^e es la densidad de átomos en equilibrio, es decir, cuando no existe una nucleación clara. Supongamos ahora que sobre la superficie se forman un cluster plano de “n” átomos. ¿Este grupo tenderá a crecer o dispersarse?

Si todos los “n” átomos fuesen internos al cluster habría una reducción de energía libre total igual a “ $n E_{ph}$ ”. En realidad, los átomos que se encuentran en el borde de la agrupación no están plenamente incorporados y desde el punto de vista energético tienen un exceso de energía libre respecto a los átomos internos que en total puede ser escrita como “ $4\sqrt{\pi n} \cdot E_f$ ”, en el caso de cluster plano equidistante, con “n” muy grande en comparación a la unidad. Por consiguiente, la variación total de energía libre asociada a la formación de agrupaciones de “n” átomos es igual a:

$$\Delta F = -nE_{ph} + 4\sqrt{\pi n} \cdot E_f \quad \text{[Eq. 3.2.]}$$

Desde un punto de vista físico, esto implica que el cluster más pequeño de “n” son inestables (un engordamiento implicaría un aumento de la energía asociada al cluster) y, por tanto, tienden a dispersarse. Las agrupaciones (cluster) formadas por una serie de átomos más grandes de “n”, en cambio, se ven obligadas a crecerse desde la correspondiente reducción de la energía libre.

Por tanto con el fin de que sobre el sustrato se pueda formar una película, es necesario que se realice una de las siguientes alternativas: o los núcleos formados del proceso homogéneo son capaces de crecer, o hay una cantidad suficiente de defectos en la superficie para generar una nucleación heterogénea.

Incluso la forma de mayor crecimiento de la película es determinada por los valores relativos de las diferentes energías que intervienen en el proceso, y el modo de crecimiento determina en gran medida la estructura final de la película. Existen dos confrontes energéticos esenciales, que se deben hacer para comprender cómo una película progresa en su formación.

- Fase I: comparación entre “ E_d ” y energía térmica. Si la barrera de energía “ E_d ” es mayor que la energía térmica poseída por los átomos sobre la superficie del sustrato, entonces su movilidad será muy baja. En tal circunstancia, los átomos permanecen más o menos quietos en la posición alcanzada al momento del contacto con el sustrato. Para obtener el crecimiento de una película cristalina es esencial que E_d sea inferior a la energía térmica, de forma que los átomos, durante el crecimiento de la película, tengan la oportunidad de tratar de ocupar los sitios de equilibrio previstos del retículo cristalino. Esto requiere una temperatura del sustrato y / o un grado de supersaturación del vapor suficientemente elevada para garantizar tal movilidad.

Supongamos que las condiciones garantizan la movilidad de los átomos.
¿Cómo se produce la formación de la película?

- Fase II: comparación entre energía E_{fs} y E_f . Ya hemos introducido el parámetro energético E_f como la energía que representa esencialmente la relación entre un átomo de contorno y los átomos del cluster. Introducimos también el valor E_{fs} , que representa en cambio el valor energético asociado a la unión entre un átomo y los átomos del sustrato.

En general, el tamaño de la red estructural del material de la película, en dirección paralela a la interfaz con el sustrato, “ a_f ”, será diferente de la del sustrato, “ a_s ”. La incongruencia estructural se pueden indicar utilizando estos parámetros como:

$$\varepsilon_i = \frac{|a_s - a_f|}{a_f} \quad [\text{Eq. 3.3.}]$$

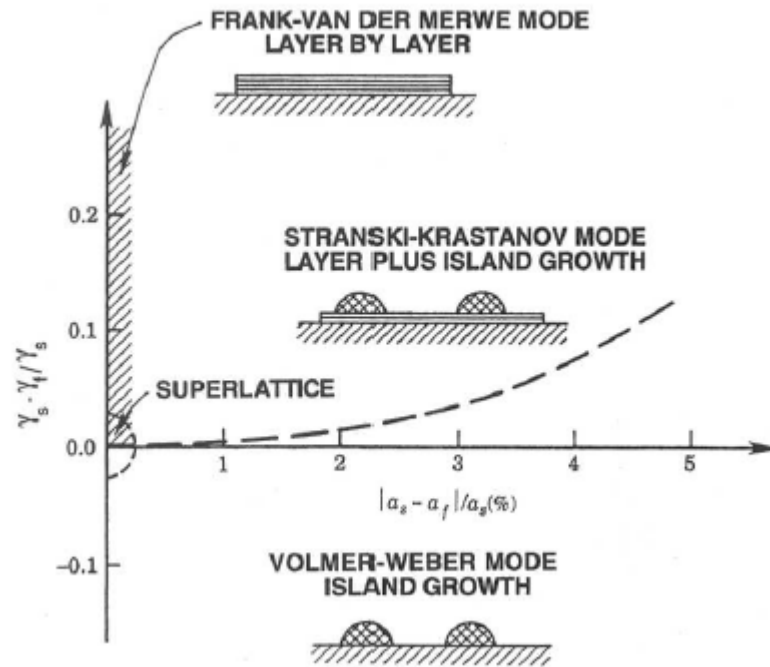


Fig. 3.3.- Dependencia de los modelos de crecida de la película de la diferencia entre γ_s / γ_f , y de la incongruencia estructural ϵ_i [2].

En la Figura 3.3 son representadas las áreas de competencia de cada modo de crecimiento de las películas en función del parámetro “ ϵ_i ” y de la relación $\frac{(\gamma_s - \gamma_f)}{\gamma_s}$. Los parámetros “ γ_s ” y “ γ_f ” tienen un significado similar respectivamente a “ E_{fs} ” y “ E_f ” pero son energías por unidad de superficie y no energías relacionadas con átomo individual.

3.3.- MICROESTRUCTURA DE LAS PELICULAS DEPOSITADAS CON TECNICA PVD

En condiciones ideales el modo de crecimiento de la película depende fundamentalmente de los materiales involucrados, de la temperatura del sustrato y del grado de supersaturación del vapor. En realidad, la evolución de la estructura de la película depende mucho también de factores cinéticos que aún no han sido completamente aclarados.

Estableciendo los materiales del sistema, los parámetros más importantes que afectan a la estructura final de los granos cristalinos son la temperatura del sustrato “ T_s ” y la velocidad de deposición “ R_{gr} ”. En general, aumentar la velocidad de deposición promueve la formación de una microestructura más fina, mientras que el aumento de la temperatura del sustrato favorece el crecimiento con una microestructura más tosca, al límite monocristalino.

3.3.1.- PELICULAS EPITAXIALES

El término epitaxiales deriva de las palabras griegas “epi”, que significa 'arriba' y “taxis”, que significa "disposición". En el crecimiento epitaxial los átomos de la película, independientemente del material, siguen el modelo estructural y la posición cristalográfica del sustrato. En la interfaz entre el sustrato y la película, los átomos de la película ocupan las posiciones estructurales naturales del sustrato, continuando la microestructura.

La epitaxia puede definirse “homoepitaxia” cuando el material utilizado es el mismo que el sustrato, o “eteroepitaxia”, cuando el material utilizado es diferente al del sustrato. La tecnología de crecida epitaxial ofrece grandes ventajas en la fabricación de materiales para la microelectrónica y la optoelectrónica. Permite la realización de películas delgadas con la mayor calidad de la estructura cristalina y permite crear películas delgadas de compuestos que no existen en la naturaleza, con las propiedades electrónicas y ópticas deseadas. Para tener un crecimiento epitaxial de película delgada, no es necesario que el material de la película tenga el mismo tipo de estructura cristalina del material del sustrato.

3.3.2.- PELICULAS POLICRISTALINAS

La película policristalina se describe y caracteriza en términos de estructura de los granos, incluyendo el tamaño de los granos, la morfología de los bordes de grano y la textura de la película (la distribución de las orientaciones cristalográficas). El vínculo entre estas características de los granos - el tamaño, morfología, textura - y las condiciones de proceso, se ha comprendido cualitativamente para las técnicas de PVD, en el que el crecimiento epitaxial es poco probable. La crecida epitaxial no es posible si el sustrato es amorfo, pero es poco probable incluso si la superficie del sustrato contiene contaminantes, o si la falta de coherencia estructural “ ε_i ” es muy grande. En casos como estos, los átomos tienen en general una mayor propensión a unirse entre ellos en lugar de unirse al sustrato siguiendo el esquema estructural.

Como ya se ha dicho los dos principales factores para controlar la estructura de la película en crecida son, de hecho, la velocidad de deposición y la temperatura del sustrato. Para ser exactos los dos parámetros esenciales de la relación están vinculados entre ellos:

- El tiempo requerido para depositar una sola capa de película se relaciona con el intervalo de tiempo, en promedio, para garantizar que un átomo encuentre a otros átomos.
- La temperatura del sustrato (T_s), se relaciona con la temperatura de fusión del material de la película (T_M).

Son estos dos factores que determinan la estructura final de una película policristalina, unidos, los que nos dan una medida de las posibilidades:

1. Por qué los átomos llegan a posiciones de mínima energía del retículo cristalino.
2. Por que los cristales se orientan según el modo Standard del material en consideración.
3. Por qué los granos asumen unas formas más que otras.

Cuando la velocidad de deposición " R_{gr} " es elevada, la temperatura del sustrato " T_s " es relativamente baja, y el modo de crecimiento de la película será la de "Volmer-Weber": los átomos del material que llegan a la superficie se aglomeran en grupos (cluster) y, a continuación, aumentan de tamaño hasta que no entran en contacto unos con otros para formar una película continua sobre el sustrato. Si el grupo no tiene suficiente movilidad para alinearse cristalográficamente de la misma manera y formar así un único cristal, o si las condiciones termodinámicas no permiten la eliminación de los bordes de grano que se forman, entonces, los grupos se unen para formar los bordes de grano. Este es usualmente el caso del crecimiento

de películas de metal en sustratos aislantes, con una gran incompatibilidad de red.

Es importante señalar que durante la formación y el crecimiento de las agrupaciones, estas vienen siempre a favor de la orientación cristalográfica que reduzcan al mínimo la energía de la superficie y de la interfaz, y la velocidad de nucleación de los grupos con orientaciones de baja energía son mayores respecto a las otras. Además, cuando se tiene la coalescencia entre dos grupos de diferentes tamaños y con diferentes orientaciones cristalográficas, la orientación del grupo final es generalmente determinada de la orientación del clúster de dimensiones mayores. Esto puede conducir a una fuerte textura final en la microestructura de la película.

En la figura 3.4. se ilustra esquemáticamente las etapas comunes de crecimiento de una película policristalina sobre un sustrato. Todo cuanto se ha dicho en los párrafos anteriores sobre la formación de pequeños grupos de átomos, la nucleación y crecimiento de las islas o grupos (cluster) y la estructura inicial de la película, también es aplicable, al caso de las películas policristalinas. Asimismo, podemos revalidar que la formación, depende en gran medida de la relación entre la temperatura del sustrato, “ T_s ”, y la temperatura de fusión del material de la película.

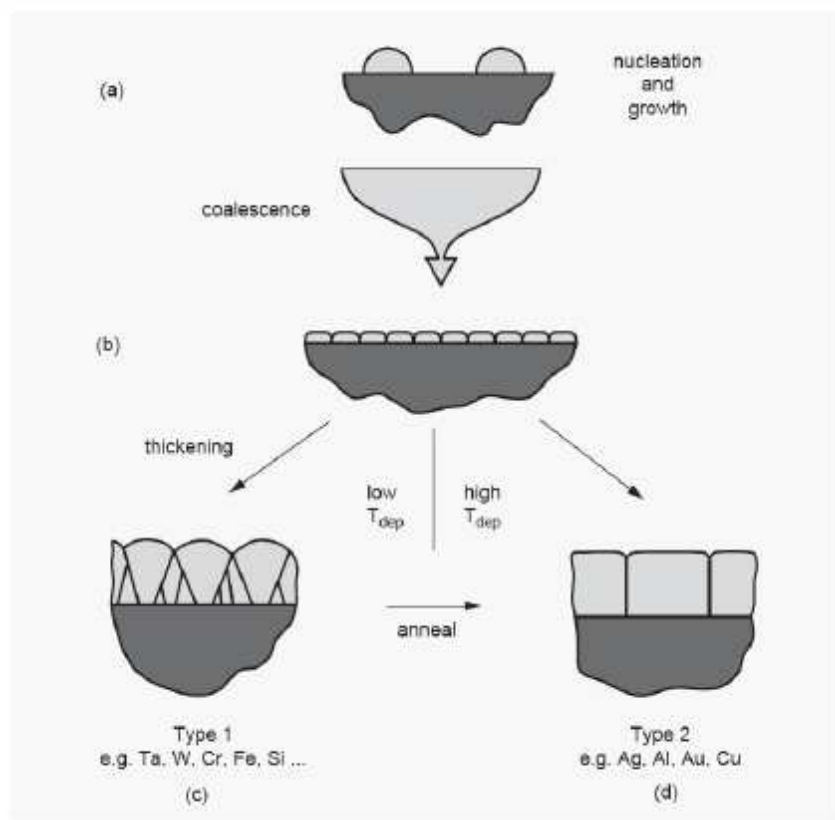


Fig. 3.4.- Fase crecía de una película policristalina. a) nucleación y crecimiento, b) comienzo de la formación de los bordes de grano a la coalescencia, c) granos después de un crecimiento columnar, d) granos equidistantes. [3].

Para muchos materiales de interés práctico, en los procesos de PVD la densidad de los sitios de nucleación sobre la superficie de crecida, pueden ser muy elevados. Como resultado, la distancia media entre los núcleos y el tamaño medio de los granos hasta el momento de la coalescencia de los grupos, pueden ser muy pequeñas, de hasta 10nm [3]. Dado que el espesor requerido de película policristalina en las aplicaciones más comunes son superiores a 10nm, es necesario un mayor crecimiento. Los estudios experimentales sobre la deposición de PVD películas delgadas policristalinas indican que hay dos maneras distintas para la siguiente evolución de los granos del material [3].

- Los materiales con baja difusividad (por ejemplo, metales refractarios) tienen una estructura de grano policristalino final similar a la del "tipo 1" en la figura 3.4. Para estos materiales la difusión superficial es relativamente baja, incluso para otras temperaturas de sustrato " T_s ". Ya que la difusividad generalmente se incrementa con el aumento de temperatura de fusión del material " T_m ", un mejor indicador de difusividad en estos casos es la relación " T_s / T_m ". Para estos materiales, incluidos los informes $T_s/T_m \approx 0.5$ no tienen una difusión suficiente para desarrollar los bordes de grano que se forman desde el inicio de la coalescencia de las agrupaciones (cluster). La estructura que se crea en el momento del contacto entre los grupos permanece "congelada", cualquier aumento del espesor de la película policristalina es realizada por la continuación de la estructura de estas primeras capas, como si fuese una crecida epitaxial, y conduce a la formación de los granos columnares. De ello se deduce que el tamaño medio de los granos, medido en paralelo al plano de interfaz película-sustrato es significativamente menor que el promedio de tamaño de los granos medidos en el sentido normal a la superficie de película. Un recocido post-deposición, o un mayor valor de la relación " T_s / T_m " cercano a valores de 0.8 / 0.9 , durante la deposición, favorece la deposición y conduciría a una estructura equidistante (foto inferior derecha Fig.3.4.)

- En el caso de materiales con celda cúbica a caras centradas (CCC), como Al, Ag, Au y Cu, pero también otros materiales, sus átomos tienen una mayor movilidad superficial que facilita la evolución de la estructura durante el crecimiento de la película. El resultado es la formación de granos equidistantes, representada por el "tipo 2" en la fig.3.4., en donde las dimensiones a lo largo del plano de la interfaz sustrato-película son del mismo orden que las dimensiones a lo largo del espesor. También se comprueba experimentalmente que los materiales CCC suelen crecer de modo tal que generan una textura (111), es decir, la mayoría parte de los granos de

la película están orientados colocando la dirección (111) de las celdas en la dirección normal a la superficie del sustrato.

Experimentalmente se ha comprobado que las temperaturas del sustrato más altas y velocidades de deposición más bajas conduce a unas dimensiones mayores de granos. Para una temperatura fija del sustrato, los materiales que tienen alta temperaturas de fusión y baja difusividad de superficie desarrollan granos mas pequeños. Aunque esta sección sobre la evolución de la estructura policristalina sea sustancialmente concentrada en los defectos cinéticos y de difusión, se sabe que la estructura final de la película es también muy sensible a los métodos de deposición utilizados y a varios parámetros que influyen en las condiciones de deposición: por ejemplo, menor proporción “ T_s / T_m ” y más influyente aun, la rugosidad de la superficie del sustrato.

3.4.- MODELOS Y DIAGRAMAS DE MORFOLÓGIA MICROSTRUCTURAL

Dado que la morfología estructural de las películas metálicas, de semiconductores, y cerámicas, en primera aproximación poseen todas las características similares, se pueden tratar en el ámbito general. La influencia de las principales variables de deposición sobre las características estructurales de las películas delgadas está ampliamente representada en los diagramas SZD (*Structure-Zone Diagrams*), basados sobre sus respectivos modelos SZM (*Structure-Zone Models*). En esta sección vamos a presentar algunos de estos diagramas relacionados con las técnicas de PVD, con la intención de mostrar la íntima relación entre la deposición y la morfología de la película.

Como se ha descrito en los párrafos anteriores, los átomos que llegan al sustrato y se unen a la superficie son sólo el comienzo de su viaje que les llevará a alcanzar el equilibrio en el retículo cristalino de la película final. Esta "odisea atómica" culmina con la formación de una microestructura que depende sobre todo del valor de la relación T_s / T_m .

Movchan y Demchishin fueron los primeros en ordenar y clasificar las microestructuras observadas en las películas depositadas por técnicas de PVD en vacío, creando y utilizando los diagramas SZD (1969) [4]. En este primer diagrama, las características morfológicas de la película se explican sólo en términos de la relación T_s / T_m . Sus estudios sobre la microestructura de los recubrimientos de Ti, Ni, W, Al_2O_3 y ZrO_2 (con espesores de $0.3 / 2 \cdot 10 \exp 3 \mu m$, obtenidos con e-beam PVD con velocidad de deposición de $100 / 700 \mu m / h$), nos conduce a la realización de diagramas como el de la fig.3.5. Basándose principalmente en el análisis metalográfico, Movchan y Demichishin llegaron a la conclusión de que las películas obtenidas podrían estar representadas esencialmente por tres zonas según la relación T_s / T_m , cada una con sus características microestructurales y propiedades físicas.

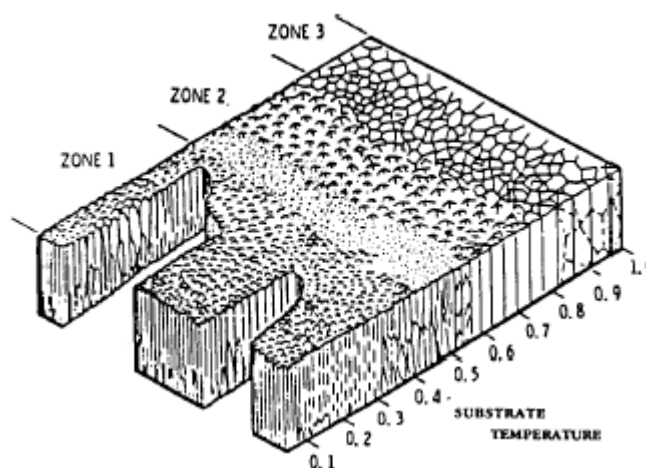


Fig. 3.5.- Típico diagrama SZD en el caso de las películas obtenidas por PVD térmica en vacío [5].

- La zona 1 (generalmente $T_s / T_m < 0,3$) se compone de granos columnares, de forma geométrica parecida a un cono con el vértice hacia el sustrato y la base con una cúpula. Los bordes de grano contienen muchos vacíos de algunos nanómetros de ancho. Esta morfología se debe a la escasa movilidad de los átomos y a una gran incidencia del efecto sombra.
- La zona 2 (típicamente de $0,3 < T_s / T_m < 0,5$) tiene una microestructura columnar, pero los bordes de grano son más densos, y el tamaño de los granos en la dirección paralela a la interfaz con el sustrato, son mayores.
- La zona 3 (para $T_s / T_m > 0,5$) se caracteriza por el grano equidistante, debido principalmente a una mayor difusión y movilidad de los átomos, la superficie de la película parece aún más pulida.

La simplicidad de los diagramas de Movchan y Demchishin se catalogó inmediatamente como éxito. Más tarde, Thornton (1977) amplió el potencial de los diagramas SZD de Movchan y Demchishin añadiendo un segundo eje, que tiene en cuenta la presión del gas de pulverización con el que se habían hecho las deposiciones (película de Ti, Cr, Fe, Mo y Al, con espesores de 25/250 μm ; Argón como gas inerte para la pulverización) [4]. El efecto de la presión del argón sobre la microestructura, representado en el diagrama SZD de la Fig. 3.6. se produce sustancialmente de aumentar los valores de T_s / T_m por lo cual se tiene el transito entre las zonas definidas.

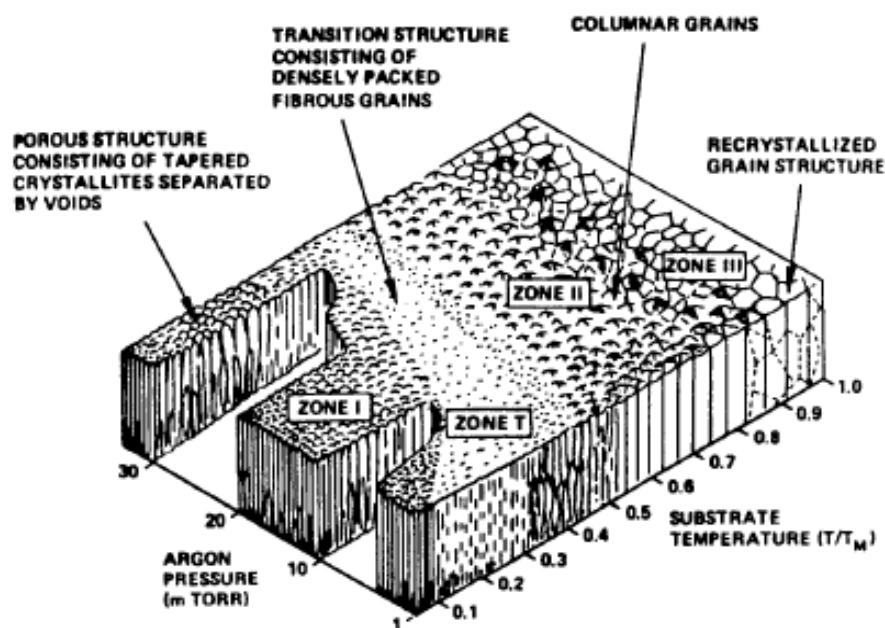


Fig. 3.6.- Típico diagrama SZD en el caso de las películas obtenidas por PVD pulverización [6].

Como puede observarse en el diagrama SZD de la fig.3.6., Thornton también añade una nueva zona, llamada *zona T* (Zona de Transición) y es una zona de transición entre la zona 1 y la zona 2, que se compone de una estructura densa de granos fibrosos .

Es necesario destacar que a pesar de que son útiles y fáciles de leer para un análisis cualitativo, los diagramas SZD no pueden ser utilizados para un análisis cuantitativo. También ya sabemos que hay otros factores más allá de la relación T_s / T_m que afectan a la formación de la microestructura. Por ejemplo, la rugosidad de la superficie del sustrato puede ampliar la zona 1 debido al aumento del efecto sombra de las irregularidades, los contaminantes pueden desempeñar un papel importante limitando la movilidad de los átomos y, con ello, ampliando las estructuras de la zona 1, el tipo de material del sustrato y su estructura cristalina son importantes,

aunque el bombardeo durante la deposición con partículas de baja energía (por ejemplo, en la pulverización o en la deposición con plasma) tiene un efecto significativo sobre la microestructura, y por ultimo pero no menos importante, la velocidad de deposición.

En resumen, los diagramas SZD y los modelos de microestructuras que se utilizan para describir una representación sintética de valor general, se pueden resumir en:

- Zona 1 - dominado por el efecto sombra, caracterizada por granos columnares con muchos huecos a lo largo de los bordes de grano y baja resistencia mecánica.
- Zona T - también dominada por el efecto sombra, pero con una estructura más fina que la zona 1, aparece fibrosa y tiene una mayor resistencia mecánica.
- Zona 2 – estructura dominada por la difusión superficial, estructuras columnares con mayor integridad al borde de grano.
- Zona 3 - dominada por los efectos de la difusión de masa, se producen fenómenos de recristalización y la fuerza motriz de esta zona es la reducción al mínimo de la energía de superficie y la formación de granos equidistantes.

En la fig.3.7. además del diagrama final completo , se muestran los efectos de los diferentes parámetros mencionados anteriormente (efecto de la sombra, difusión superficial, difusión de volumen) que muestra el resultado final como una superposición de los distintos diagramas.

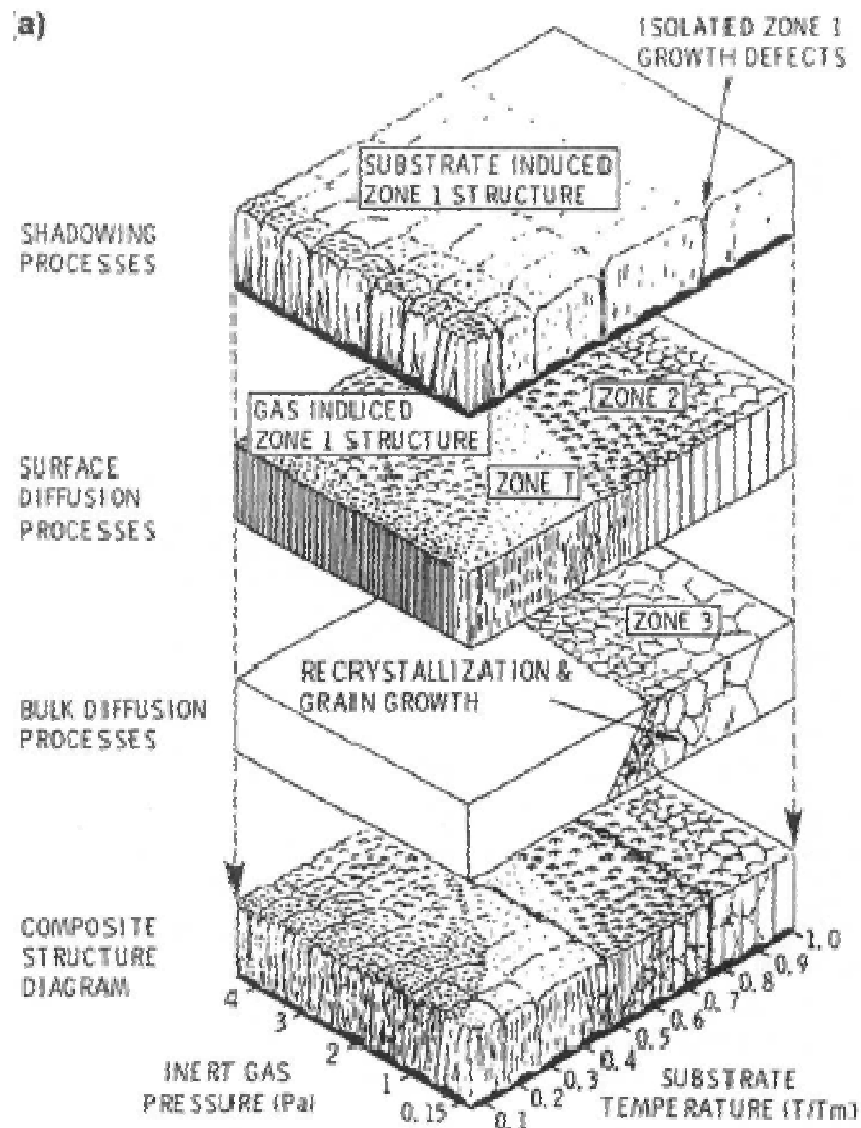


Fig. 3.7.- Distinción de los efectos de los diferentes factores sobre el diagrama SZD final por una técnica PVD catódica; en la base el diagrama completo obtenido como la superposición de los diferentes diagramas [7].

La tabla 3.1. resume los tipos de microestructuras y las propiedades correspondientes para películas de metales y óxidos obtenidos por deposición PVD con evaporización térmica en vacío y pulverización (sputtering).

Zone	T_s/T_M	Structural characteristics	Film properties
1(E)	<0.3	Tapered crystals, dome tops, voided boundaries.	High dislocation density, hard.
1(S)	<0.1 at 0.15 Pa to <0.5 at 4 Pa	Voided boundaries, fibrous grains. Zone 1 is promoted by substrate roughness and oblique deposition.	Hard.
T(S)	0.1–0.4 at 0.15 Pa, 0.4–0.5 at 4 Pa	Fibrous grains, dense grain boundary arrays.	High dislocation density, hard. High strength, low ductility.
2(E)	0.3–0.5	Columnar grains, dense grain boundaries.	Hard, low ductility.
2(S)	0.4–0.7		
3(E)	0.5–1.0	Large equiaxed grains, bright surface.	Low dislocation density, soft recrystallized grains.
3(S)	0.6–1.0		

Tabla 3.1.- Valores típicos que delimitan las distintas zonas del diagrama SZD en caso de técnica con evaporación térmica en vacío (E) y en caso de técnica con evaporación catódica (S). Vínculo entre las distintas zonas y las propiedades mecánicas de la película [8].

Por último, en la fig. 3.8., se muestran los resultados de un estudio más reciente y sistemático sobre 10 películas metálicas elementales (incluido el Ti, objeto del estudio de este trabajo), 100nm de espesor, depositados por evaporación térmica en vacío sobre sustratos de NaCl y Si₃N₄ con presiones de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar [8].

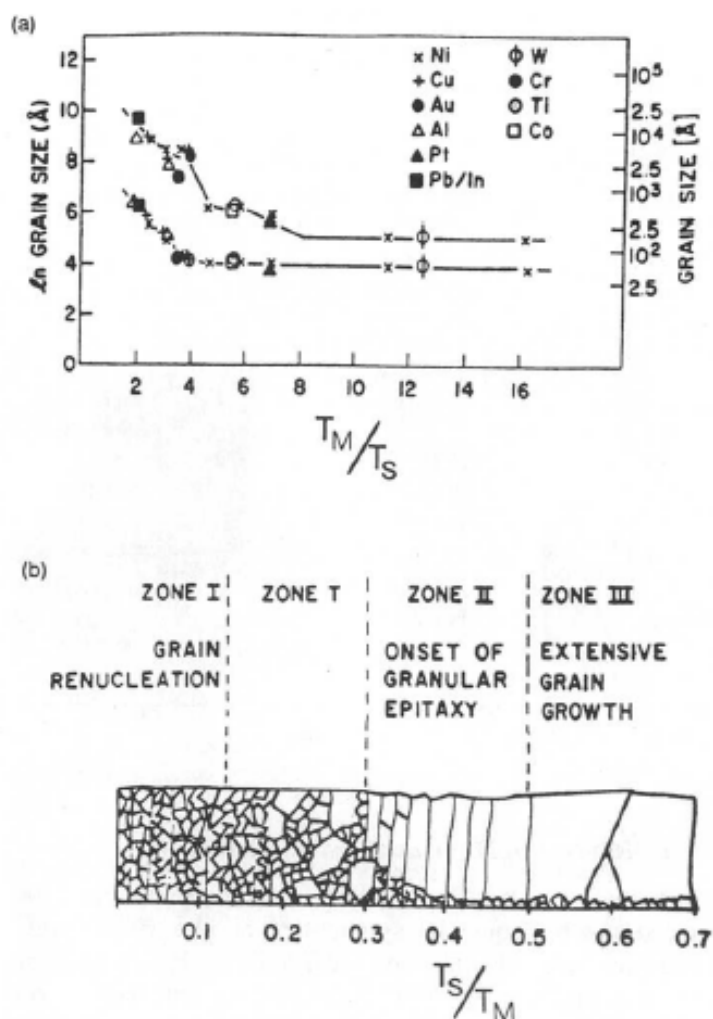


Fig. 3.8.- Dimensiones de los grano y morfología para películas obtenidas por evaporación térmica en vacío como una función de T_s / T_m para una serie de elementos [9].

En la figura 3.8. (a), se también encontramos los valores máximos y mínimos de las dimensiones medias de granos en función de “ T_s ”; en la figura 3.8. (b) se representa la morfología utilizando un diagrama SZD que confirma solo en parte los resultados descritos más arriba: se trata de un área nº1 ($T_s / T_m < 0,2$ o $T_m / T_s > 5$) con estructura equidistante de grano fino (tamaño inferior a 20nm) no columnar; una zona “T” ($0,2 < T_s / T_m < 0,3$) con la aparición de granos más grandes; una zona nº2 ($0,3 < T_s / T_m < 0,5$) con estructura columnar y una zona nº3 con grandes granos equidistantes.

3.5.- CONSIDERACIONES SOBRE LA CRECIDA ORIENTADA DE LOS GRANOS

A diferencia de la mayor parte de materiales policristalinos, donde la estructura de los granos evolucionan a partir de numerosos centros in competición distribuidos en las tres dimensiones, las microestructuras de las películas delgadas realizadas por PVD reflejan la forma de transferencia unidireccional de los átomos de la fase vapor al sustrato. Tanto las películas realizadas por pulverización como los producidos de las técnicas de evaporación térmica al vacío presentan, características generales muy similares. Un papel importante en el crecimiento preferencial orientado, así como en la morfología, está representado por las diferentes energías de superficie asociadas a los granos individuales de la película.

- γ_{GB} - Energía de superficie asociada a la superficie que separa un grano de otro en la película.
- γ_{fs} - Energía de superficie asociada a la superficie de separación entre película y sustrato.
- γ_{fv} - Energía de superficie asociada a la superficie de separación entre película y vapor.

Ha sido demostrado que los valores de “ γ_{fs} ” y “ γ_{fv} ” dependen de la orientación cristalográfica. Por lo tanto, en función de la orientación de los granos, habrá una diversa energía superficial total asociada a la película. Ya que la fuerza motriz de cada proceso es la reducción al mínimo de la energía del sistema, también

el origen de la textura de la película se debe a la reducción al mínimo de la energía, y por la precisión de la energía de superficie total asociada a los granos. La fig.3.9. representa la esquematización de una película con una hipotética estructura no orientada y otra fuertemente orientada.

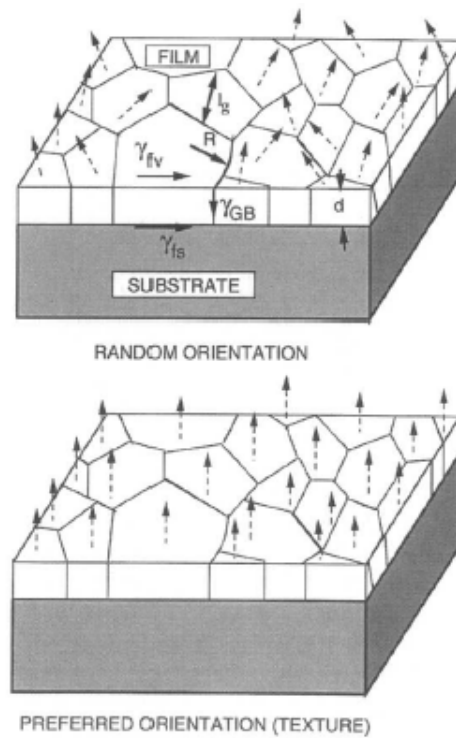


Fig. 3.9.- Comparación de una película sin orientación preferente y una con orientación preferencial (textura) [10].

El estudio de las películas con el ordenador ha permitido obtener los siguientes resultados generales [11]:

- La crecida de los granos en la película no es nunca una crecida como viene en el material base de aportación.
- Este modo de crecimiento conduce a una evolución, incluso en la

orientación cristalográfica de los granos; este efecto es aún más pronunciado cuanto más delgada es la película.

El fenómeno de la textura es muy común en las películas depositadas con PVD, y existe una amplia variedad de propiedades físicas y mecánicas que dependen del módulo de elasticidad, límite de fluencia, permeabilidad magnética y la difusión, por nombrar algunas. Rara vez se manifiesta una textura si la relación T_s/T_m tiene valores demasiado bajos (inferiores a 0,15), por que un mínimo de movilidad es necesaria a los átomos para poder migrar a las posiciones del retículo y formar cristales.

3.6.- MODIFICACIÓN DEL CRECIMIENTO DE LAS PELICULAS EN LA TÉCNICA PVD

Los métodos de crecida de una película en deposición pueden ser influenciados por una serie de técnicas, algunas de las cuales se describen a continuación:

- Modificación de la morfología del sustrato - La rugosidad o el pulido de la superficie del sustrato tiene un efecto muy marcado sobre las propiedades de la película. Si la morfología de la superficie del sustrato no es controlada, el crecimiento y las propiedades de la película pueden ser muy variables. En general, una película depositada sobre una superficie pulida tendrá propiedades más cercanas a las del material de depósito respecto a una película depositada sobre una superficie con una elevada rugosidad.

- Modificación del ángulo de incidencia - El ángulo de incidencia medio del flujo de los átomos en el depósito depende en general de la geometría del sistema, de la fuente de vaporización y del sistema de fijación del sustrato. Por lo general, cuanto más homogéneo sea el flujo en la superficie del sustrato, mayor densidad de la película y propiedades más cercanas a las del material de aporte.
- Modificación de la nucleación durante la crecida – El gas reactivo eventualmente presente en la cámara de proceso puede afectar mucho el proceso de crecimiento, la estructura, la morfología y las propiedades finales de la película depositada. La motivación del origen de estos efectos todavía no se han aclarado plenamente, pero algunos de las causas deben atribuirse a la forma en que el gas interfiere con la movilidad de los átomos.
- Bombardeo con partículas energéticas - puede ser continua o periódica.

CAPÍTULO 4

NITRURACION

4.1.- ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL

El endurecimiento superficial es un proceso que incluye una amplia variedad de técnicas y aspira aumentar la dureza de la superficie de un material para mejorar su resistencia al desgaste sin modificar el interior del material. De hecho no se puede aumentar la dureza de un material sin el consiguiente aumento de su fragilidad en la zona afectada. Esta combinación de dureza superficial y resistencia del material y una

característica que puede ser requerida en las partes mecánicas, que deben resistir el desgaste superficial debido al contacto, pero deben al mismo tiempo, ser resistentes para aguantar los esfuerzos a los que a menudo son objeto durante la vida de la pieza. Los diferentes tipos de tratamiento de endurecimiento se puede dividir en dos grupos principales:

- Los métodos que se refieren a la deposición de un material en la zona interesada y, por tanto, la formación de una nueva capa.
- Los métodos que involucran directamente la superficie de la pieza.

Como ya se ha mencionado en la introducción, los métodos que implican una transferencia de material comprende el uso de depósitos de película superficial, revestimientos o coberturas. Los principales obstáculos se deben a la fatiga de los revestimientos debido a la calidad de adhesión del recubrimiento al sustrato y los costos del proceso, especialmente cuando se debe recubrir la totalidad de la superficie. La medida de protección contra el desgaste también puede ir acompañada de nuevas mejoras debido a la presencia de los revestimientos, por ejemplo, revestimientos de TiN o Al₂O₃, que además de ser duros resultan también, inertes químicamente, reduciendo así los cráteres que se producen por el desgaste a las microsoldaduras que pueden aparecer en las herramientas de corte. En lo que respecta a los métodos de difusión que modifican químicamente la superficie, estas son preferibles cuando se tienen que tratar con varias piezas a la vez o grandes superficies. Por el contrario, los tratamientos que modifican la superficie como calentarla con llamas y después realizar un enfriamiento rápido, deben tomarse en los casos de pequeñas áreas localizadas.

4.1.1.- ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL POR DIFUSION

El método de difusión modifica químicamente la composición superficial utilizando la dureza de compuestos tales como los carburos, los nitruros, y boruros. Cuando dos o más elementos químicos son capaces de dar soluciones sólidas pueden unirse entre sí para formar un compuesto, además de por fusión por difusión.

Por lo tanto, para el endurecimiento superficial por difusión se entiende un proceso termoquímico con el cual se proporciona la energía térmica necesaria a un elemento para difundirlo desde la superficie hasta una cierta profundidad en el material a ser tratados de manera que pueda formar compuestos con propiedades físicas diferentes de las de partida. La profundidad de penetración de la difusión es una función del tiempo y podemos decir que es directamente proporcional al tiempo de difusión a través de una constante de difusión que depende de la temperatura, y de la concentración del elemento a difundir en la superficie y en el interior del material.

$$\text{profundidad} \propto K \text{ tiempo} \quad [\text{Eq. 4.1.}]$$

Los tratamientos por difusión más utilizados son la cementación o carburización, la nitruración y la carbonitruración. En la práctica común se entiende por cementación el tratamiento de metales, comúnmente aceros, con sustancias carburantes para obtener superficialmente una aleación de hierro-carbono; por carbonitruración obtener un tratamiento que pretenda la difusión simultánea de nitrógeno y carbono; por nitruración un tratamiento que forme una aleación hierro-nitrógeno de elevada dureza. El

endurecimiento superficial debido a la cementación proviene de la solución sólida intersticial de carbono en el retículo cristalino de la martensita siguiendo un típico fenómeno de endurecimiento para aleaciones, mientras el endurecimiento superficial unido a la nitruración se debe a la formación de compuestos del nitrógeno (nitruros, carbonitruros, etc.), que endurecen la superficie de acero a través de un endurecimiento por precipitación.

A diferencia de la cementación, que debe ser seguida de un tratamiento térmico de temple y revenido, la nitruración se lleva a cabo después del bonificado (revenido) y es la última operación del ciclo de producción, a parte de cualquier pulido. En cuanto a la profundidad de penetración en el caso de la cementación se llega a profundidades del orden de milímetros con durezas que alcanzan los 700 Vickers, la nitruración en cambio tiene una profundidad de penetración de alrededor de 2, 3 décimas de milímetro y durezas que alcanzan hasta 1200 Vickers.

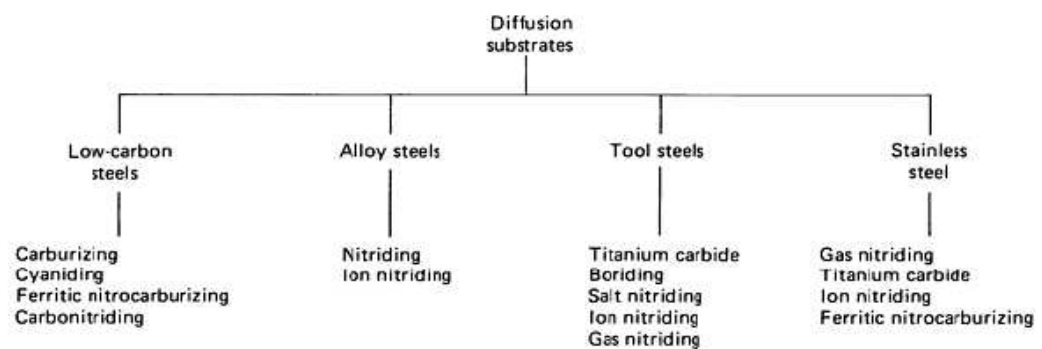


Figura 4.1.- Tipos de tratamientos difusivos para varios aceros [1].

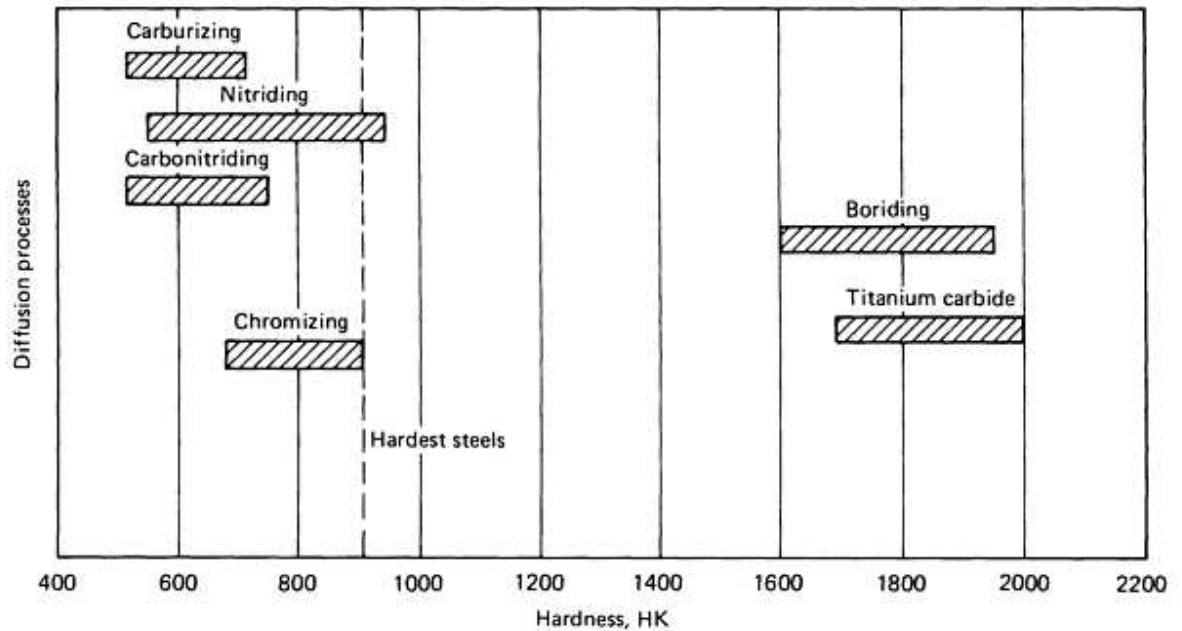


Figura 4.2.- Durezas obtenidas con diferentes tratamientos difusivos[1].

4.1.2.- DIFFUSION Y LEYES DE FICK

La difusión se puede definir como el mecanismo mediante el cual el material es transportado en la materia. Los átomos en los gases, líquidos y sólidos se encuentran en constante movimiento y pueden migrar, aunque con tiempos diversos. En los gases el movimiento de los átomos es relativamente rápido como lo demuestra la propagación de humo y los olores, en los fluidos los movimientos de los átomos son más lentos que los del gas, como lo demuestra el movimiento de los tintes en líquidos, en los sólidos los movimientos son todavía más lentos, porque son obstaculizados por los vínculos que tienden a mantenerlos en sus posiciones de equilibrio, sin embargo, las vibraciones térmicas que se producen en los sólidos permiten a algunos átomos moverse.

La difusión de átomos en los metales y en las aleaciones es de particular importancia porque la mayoría de las reacciones que ocurren en forma sólida participan movimientos atómicos: por ejemplo, la precipitación de una segunda fase de la solución sólida y la nucleación y crecida de nuevos granos en la recristalización de un metal deformado en frío. Existen dos mecanismos principales de difusión de átomos en un retículo cristalino: el mecanismo por vacantes y el mecanismo intersticial. Existe un tercero que no se describe por su infrecuencia y poca utilidad que es el intercambio de átomos.

- Difusión por vacantes - Los átomos pueden moverse en el retículo cristalino de un puesto atómico a otro si las vibraciones térmicas de los átomos pueden superar la energía de activación y si hay vacantes u otros defectos cristalinos en el retículo. Las vacantes en los metales y en las aleaciones son defectos de equilibrio y por lo tanto, están siempre presentes, lo que permite que ocurra la difusión de los átomos. Cuando la temperatura del metal aumenta, aumenta también el número de vacantes y hay disponible mucha energía térmica, por lo que a altas temperaturas, la velocidad de difusión es mayor. La difusión puede ocurrir en solución sólida por vacantes, pero la velocidad en este caso será influida por las diferencias de tamaño atómico y por las diferencias de energía de unión entre los diferentes tipos de átomos.

- Difusión intersticial - La difusión intersticial de átomos en los retículos cristalinos se producen cuando los átomos se desplazan de un puesto intersticial a otro puesto intersticial cercano sin recolocar permanentemente ninguno de los átomos del retículo cristalino de la matriz. Para que el mecanismo intersticial sea efectivo el tamaño de los átomos que se difunden debe ser relativamente pequeño en comparación con los de la matriz. Átomos pequeños como el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono pueden difundirse intersticialmente en los

hierros- α , CCC y en los hierros- γ , CFC.

Las leyes que regulan la difusión están representadas por las leyes de Fick. La primera analiza la evolución de la difusión en el caso de condiciones estacionarias: si consideramos la difusión de una sustancia en la dirección “x” entre dos planos atómicos paralelos y perpendiculares a la dirección “x” y asumimos que después de algún tiempo la concentración sobre el plano 1 es igual a “C1” y sobre el plano 2 es “C2” ($C_1 > C_2$) y que estas concentraciones se mantienen en el tiempo, estamos en estado estacionario. El flujo de átomos se desplazará de la zona de concentración más alta a la de concentración más baja. El flujo de sustancia irá en el sentido opuesto del gradiente de concentración y, si éste es débil, podrá aproximarse por el primer término de la serie de Taylor, resultando la ley de Fick:

$$J = -DdC/dx \quad [\text{Eq. 4.2.}]$$

Donde: J = flujo o corriente de átomos [átomos / (m² * s)]

D = constante de proporcionalidad de difusividad o coeficiente de difusión [m² / d]

dC / dx = gradiente de difusión [átomos/m⁴]

Nota:

- Los átomos pequeños pueden difundirse intersticialmente en el retículo cristalino de átomos de solución más grandes.
- La temperatura influye significativamente en la difusividad.
- La difusividad en las estructuras CCC es mayor que en las estructuras de CFC, debido a los factores de compactación 0,68 y 0,74 respectivamente.

- La difusión es por lo general más rápida en las estructuras no compactas

En la mayoría de los casos, sin embargo, las condiciones estacionarias no sirven y, por tanto, se debe pasar a la segunda ley de Fick en la cual la concentración de solución en cada punto del material varía con el tiempo

$$dC_x/dt = d/dx(D dC_x/dx) \quad [\text{Eq. 4.3.}]$$

Esta ley establece que la velocidad de las variaciones de la composición es igual a la difusividad para la velocidad de variación del gradiente de concentración. Una solución particular de esta ecuación para el caso en el cual un gas se difunde en un sólido y la difusividad del gas en el sólido es independiente del tiempo, es:

$$(C_s - C_x)/(C_s - C_o) = \text{erf} [x/(4Dt)^{0.5}] \quad [\text{Eq. 4.4.}]$$

Donde: C_s = concentración en la superficie del elemento gaseoso a difundirse.

C_o = concentración inicial uniforme de los elementos en estado sólido

C_x = concentración del elemento a una distancia x de la superficie en el tiempo t

Erf = función de error

x = distancia de la superficie

D = difusividad del elemento soluble en difusión.

t = tiempo

Experimentalmente, se trataba de una ley que une la difusividad atómica a la

temperatura:

$$D = D_0 e^{-Q/(RT)} \quad [\text{Eq. 4.5.}]$$

:

Donde : D = diffusividad [m^2 / s]

D_0 = constante de proporcionalidad [m^2 / s , independientemente de la temperatura en el intervalo donde la ecuación es válida]

Q = energía de activación para las especies que se propagan [J / mol]

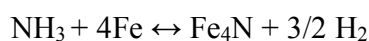
R = constante molar de los gases [$8,314 \text{ J} / (\text{mol K})$]

T = temperatura absoluta [K]

4.2.- NITRURACION DE LOS ACEROS

En el proceso de endurecimiento de nitruración el elemento que se difunde al interno de la matriz metálica es el nitrógeno, este tratamiento viene normalmente en un rango de temperaturas entre 500 y 550 ° C. El nitrógeno molecular N_2 es casi insoluble en hierro, como se desprende del diagrama hierro-nitrógeno, incluso si trabajan en condiciones de alta temperatura y presión.

Sin embargo, es posible difundir en el hierro trabajando alrededor de 500 ° C en una corriente de amoníaco de modo que, además de la reacción de disociación térmica del amoníaco (formación parcial de N_2 y H_2), llevará a cabo también otras reacciones, y en especial la que conduce la formación de la fase γ'



El rango de temperatura en la que se puede trabajar, sin embargo, es pequeño, se sitúa por debajo de 500 ° C, la reacción procede a la derecha con demasiada lentitud, mientras que por encima de 500 ° C, se forma un eutectoide llamado bruñido. En la práctica funciona a 520 ° C durante aproximadamente 50 horas.

Es necesario controlar la disociación del amoníaco como también una alta concentración de nitrógeno puede conducir a la formación de fase “ε”, componente con menor dureza que el nitruro Fe₄N y considerablemente frágil. Conviene no exceder los 2-3 décimas de milímetro para evitar fragilizar demasiado la estructura. Elementos de aleación presentes en el metal puede mejorar la calidad del tratamiento mediante la formación de nitruros:

- El aluminio es el elemento característico casi siempre presente en niveles de 0,3-1% dada la elevada afinidad para formar nitruros, sólo con la presencia del 1% de Al se llega a 1200Vickers;
- El cromo está casi siempre presente, hasta el 3%,
- El molibdeno está presente entre 0,2-1%;
- El titanio y el vanadio están presentes en ocasiones.

La nitruración también puede hacerse por inmersión de las piezas de 2 a 3 horas en un baño de sales mantenidos a una temperatura de unos 550 ° C, se alcanzan así

profundidades y durezas inferiores, pero se aumenta para siempre el límite de fatiga y la resistencia al desgaste (proceso nitruración suave).

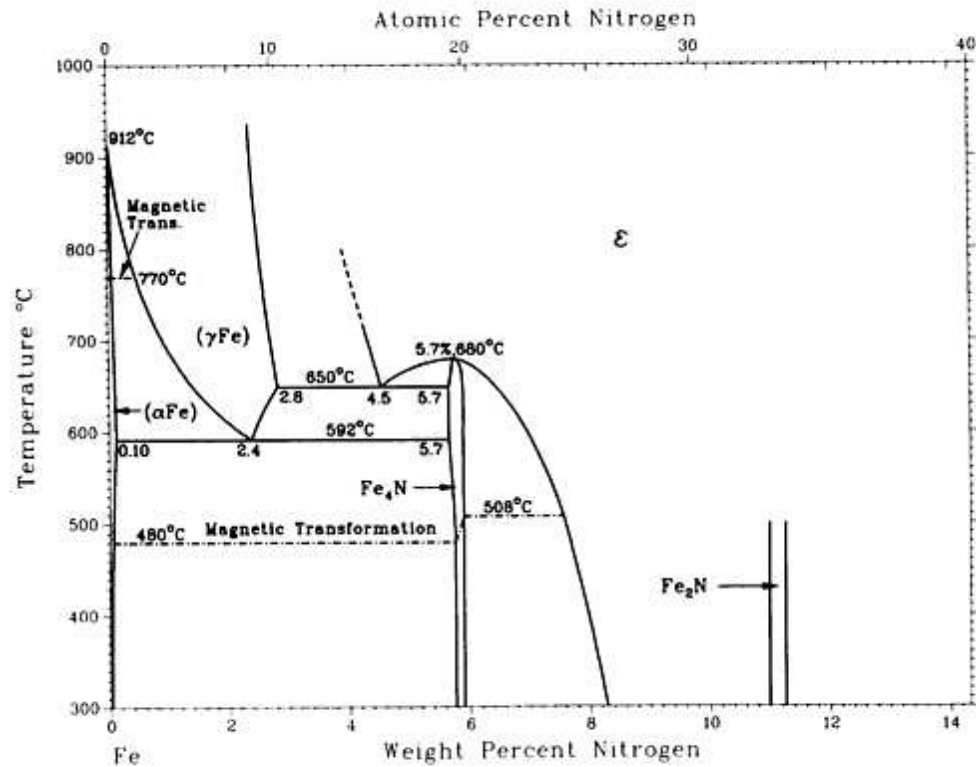


Figura 4.3.- Diagrama de estado Fe-N [2].

4.3.- PLASMA (ION) NITRIDING

Un método alternativo para efectuar la nitruración y, en particular, el método utilizado en la parte experimental de este trabajo de tesis, es la nitruración por plasma (*plasma or ion nitriding*). Esquemáticamente tenemos, dentro de una cámara de vacío, un plasma de alta energía creado por un dispositivo de muy alta tensión que se ha

diseñado para acelerar los iones de nitrógeno que deben golpear la pieza.

Este bombardeo calienta la pieza y, al mismo tiempo activa el nitrógeno y limpia la superficie. Esta tecnología permite el control de la química y sobre la uniformidad de los resultados obtenidos, además asegura una menor distorsión estructural de las partes afectadas por el tratamiento en comparación con las técnicas más comunes. La estructura resultante del tratamiento presenta una capa de difusión y una posible capa de compuestos, la posibilidad de que esto último suceda depende de la presencia y de la concentración de los elementos de aleación y de los parámetros con los que se ha efectuado el tratamiento, en particular el tiempo y la temperatura.

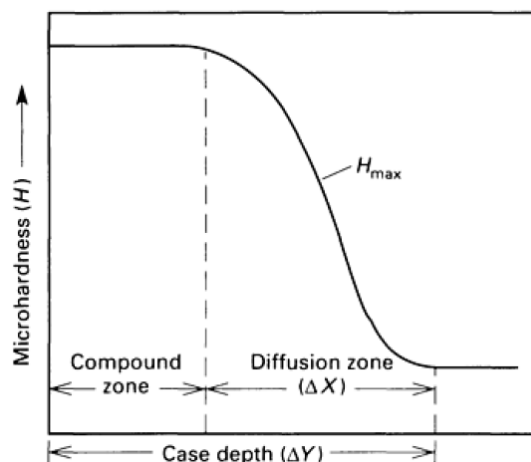


Figura 4.4.- Dependencia del perfil de dureza respecto a varios factores. La micro dureza de la capa donde hay presentes posibles compuestos (zona de compuestos) no afecta, a los posibles elementos de aleación (Al, Cr, Ti, V, Mn), por el contrario, esta influencia está presente en la capa de difusión. ΔX indica la influencia debida a la presencia y a la concentración de elementos de aleación; ΔY aumenta con la temperatura y disminuye con el aumento de la concentración de los elementos de aleación [1].

4.4.- ESTRUCTURA DE LOS ESTRATOS

En general la estructura de la capa de difusión consiste en una estructura cristalina similar a la de inicio, pero dispersos en el retículo de los precipitados de solución sólida. En los materiales a base de hierro el nitrógeno está presente como un único átomo de solución sólida en el retículo o en zonas intersticiales hasta el límite de solubilidad (0,4% de N en peso). Esta zona del material resulta ligeramente endurecida. Si la concentración de nitrógeno supera el límite de solubilidad tendrá cerca de la superficie los precipitados finales y en consonancia con el retículo cristalino. Los precipitados se pueden encontrar tanto en los bordes de los granos como en el interior del retículo de los mismos granos. La zona compleja es una región donde se forman las fases γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N). Dado el hecho de que el carbono es un elemento que favorece la formación de la fase ϵ , si esta es preferencial se añade metano a la atmósfera gaseosa del tratamiento. El hidrógeno es, en cambio, un buen catalizador para la formación de la fase Fe_2N . Esta capa de composición ($\gamma'+\epsilon$) se llama “*white layers*” (manto blanco) porque así se ve en el análisis con el microscopio óptico después de pulirlo y atacarlo con una solución ácida.

La estructura cristalina que se forma después del tratamiento de nitruración con gas en atmósfera de amoníaco (NH_3) es una mezcla de fase γ' y ϵ , esto depende de la variabilidad de la disociación del amoníaco y del potencial de nitruración. En la práctica, es común nitrurar con NH_3 a una temperatura de 480°C [8], con estas condiciones, el amoníaco es catalizado por la superficie metálica y se disocia, el nitrógeno se difunde en el interno de la pieza de metal, mientras que el hidrógeno se dispersa en la atmósfera circundante. El potencial de nitruración, que determina la velocidad de penetración del nitrógeno en la superficie, depende de la concentración de NH_3 en la superficie de

trabajo y de la velocidad de disociación. La dificultad de control del potencial determina un bajísimo control de la estructura resultante.

La estructura que se forma después de un tratamiento de nitruración con plasma, donde se utiliza gas nitrógeno (N_2 en lugar NH_3) se disocia debido a la influencia de una descarga luminiscente. Por lo tanto, el potencial de nitruración puede ser controlado con precisión, regulando el contenido de N_2 en el interior del gas. Esto permite controlar la composición de la estructura nitrurada, eligiendo un estrato monofase de γ' o ϵ , evitando así la formación del white layers.

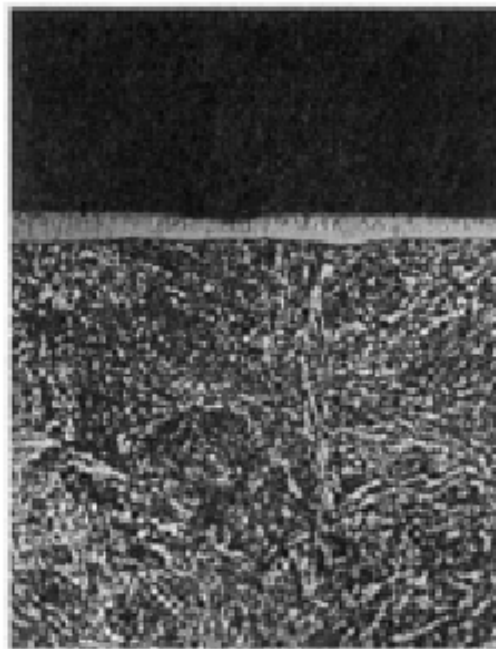


Figura 4.5.- Vista al microscopio con aumentos de 500x para acero 4140 con tratamiento de nitruración iónico y, a continuación, templado y revenido. En particular, vemos que el manto blanco esta bajo la capa de difusión [1]

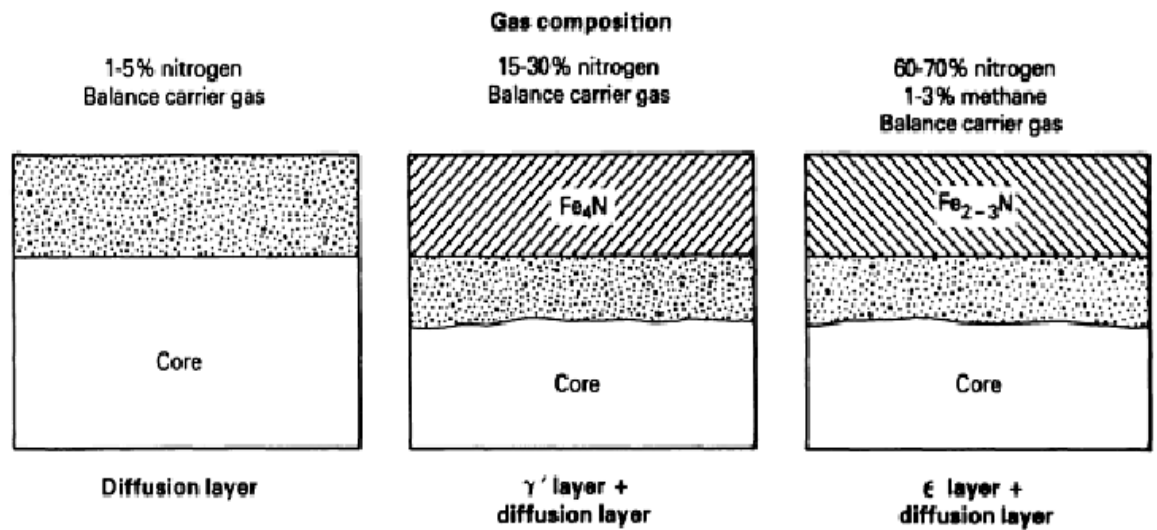


Figura 4.6.- Típicas composiciones gaseosas y configuraciones metalográficas resultantes de tratamientos de ión-nitruración [1]

4.5.- DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO PLASMA (ION) NITRIDING

El proceso de plasma nitruración se puede resumir en 4 puntos principales:

1°. Evacuación del recipiente.

2°. Calentamiento hasta la temperatura de nitruración

3°. Proceso de descarga luminiscente a la temperatura de nitruración

4°. Refrigeración

La evacuación del recipiente se realiza con bombas especiales de vacío para conseguir un adecuado nivel de vacío; esto es necesario para eliminar el aire inicialmente presentes en la cámara y para cualquier tipo contaminante. El método de calentamiento ha ido evolucionando a lo largo de los años, inicialmente se utilizaba la descarga luminiscente también para calentar, pero la presencia de contaminantes puede causar el inicio de cargas eléctricas localizadas, y por ello se han desarrollado sistemas para el calentamiento con resistencia o convección. Una vez terminada la fase de calentamiento se introduce en el interior de la cámara de proceso los gases necesarios para el tratamiento. Los flujos de los gases se controlan por medio de medidores de flujo y se ajustan de forma que la composición y la presión de la atmósfera sea aquella que necesitamos, por lo general se trabaja en un intervalo de presión de 1-10 Torr. Los clásicos gases utilizados son: nitrógeno, hidrógeno y en ocasiones metano.

Durante el proceso la superficie de trabajo se mantiene a una diferencia de potencial negativo (500-1000 V), con respecto al recipiente que esta conectado a tierra. Bajo la influencia de esta diferencia de potencial el nitrógeno se disocia, ionizándose y viene acelerado hacia la superficie de trabajo (cátodo). En una pequeña distancia de la superficie de trabajo los iones de nitrógeno positivos toman del cátodo un electrón y emiten un fotón. Este fotón es emitido cuando los iones de nitrógeno retornan a su estado atómico neutro, provocando el fenómeno visible de la descarga luminiscente que es la característica de la técnica con plasma. Tras el impacto, la energía cinética que poseen los átomos se convierte en calor calentando la superficie y manteniéndola a la temperatura de nitruración. La descarga circunda la superficie cargada negativamente con un voltaje 200-1000 V y una presión de 1-10 Torr.

El espesor de la zona a tratar se ve alterado por la presión, temperatura, composición de la mezcla de gases, diferencia de potencial y la intensidad de corriente. Durante el proceso los diferentes átomos de los elementos de aleación o aquellos de Fe se combinan con el nitrógeno y se difunden al interior del material. La figura 4.9 representa el mecanismo para el hierro. La corriente de nitruración (proporcional al flujo de iones de nitrógeno), la temperatura y el tiempo de exposición determinan la profundidad de nitruración. Una descarga uniforme es esencial para obtener una distribución constante de profundidad de difusión.

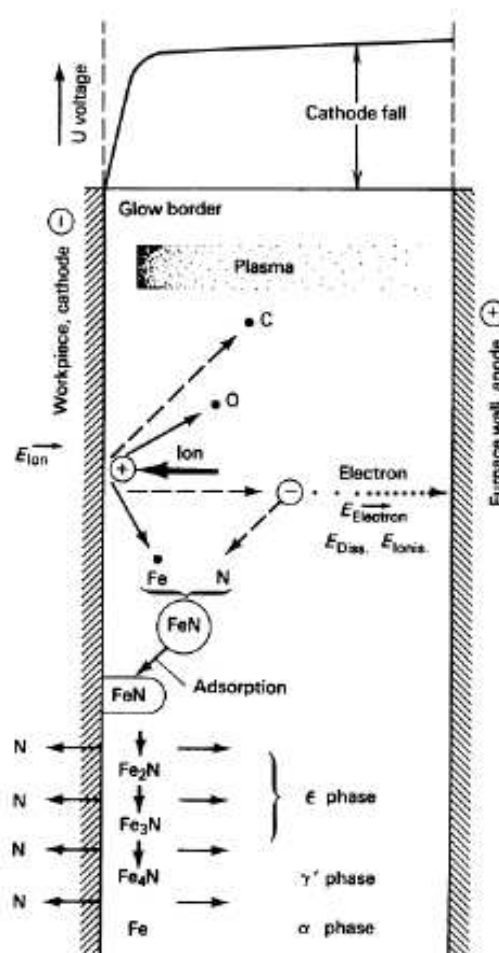


Figura 4.7.- Mecanismo plasma-nitruración con descarga luminiscente, modelo Koelbel [1].

Después del proceso de descarga se pasa a la fase de enfriamiento de la pieza que ha sido sometida al tratamiento térmico, esta se realiza haciendo pasar por dentro de la cámara una corriente de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno.

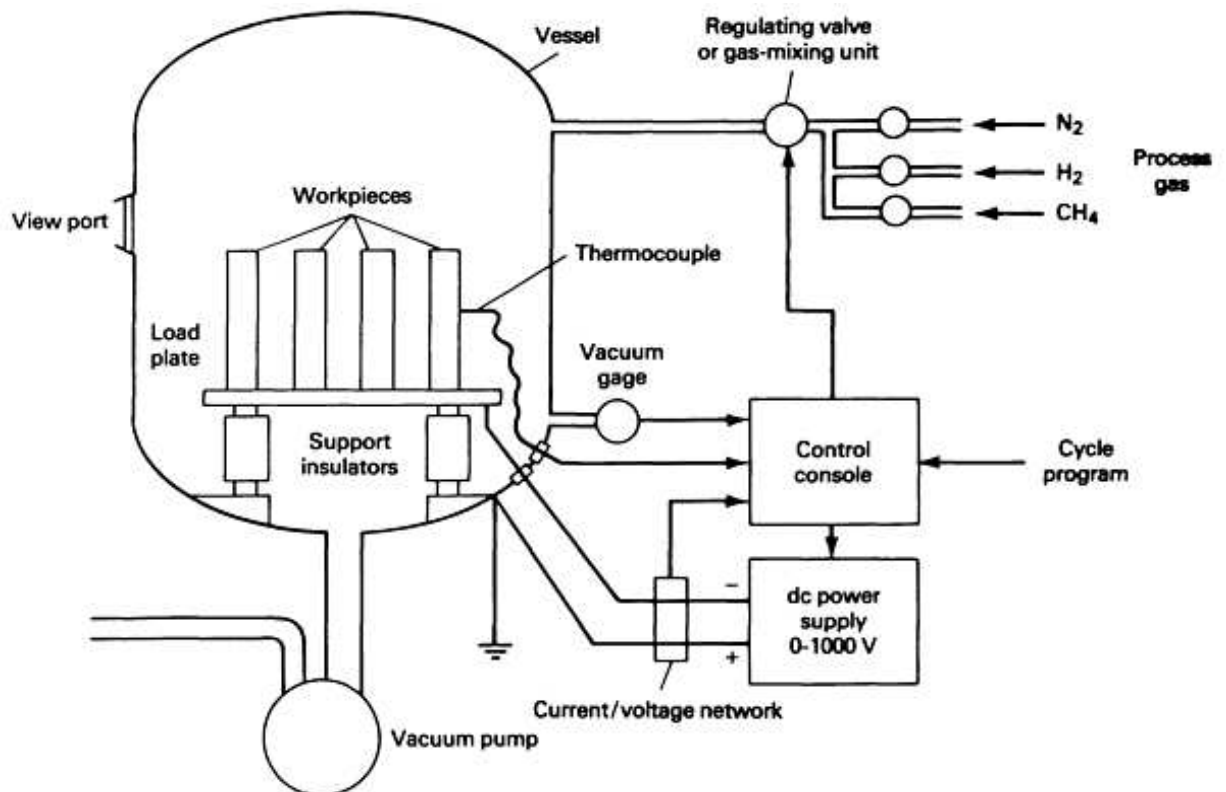


Figura 4.8.- Típica configuración para la cámara de proceso [1]

4.6.- NITRURACION DEL ACERO INOXIDABLE (AUSTENITICO)

Por definición se refiere a un acero inoxidable con $\text{Cr} > 12\%$. El acero inoxidable tiene un bastísimo uso industrial, ya que esta dotado en general de buena resistencia a la corrosión gracias a la formación en la superficie de una capa de pasivación muy compacta y adherente. Los pobres características de dureza y el alto coeficiente de fricción superficial, le limitan su vida si están sujetos a desgaste. Entre los métodos de modificación superficial utilizados para aumentar la resistencia a la corrosión se encuentra la nitruración y, en particular, la tecnología de nitruración por plasma. La clásica temperatura de nitruración con plasma están comprendidas entre $400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la literatura no se recomienda para el tratamiento altas temperaturas, ya que ello derivaría en un empeoramiento de la resistencia a la corrosión. Además, se producirían precipitados de nitruros de cromo, que ya no estarían disponibles para formar la capa protectora en la superficie.

La nitruración del acero austenítico es eficaz si se hace a una temperatura inferior a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya que se obtiene como desarrollo de una fase metastable conocida como austenita ampliada γ_{N} o sobresaturada, comúnmente fase “S” que se caracteriza por una alta dureza y buena resistencia a corrosión. Operando a temperaturas entre $400\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, la modificación de la superficie se produce a través de la formación de la fase S con pequeños precipitados sobre la superficie. Trabajando a temperaturas superiores a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, se forman precipitados de CrN y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, tanto a lo largo de los bordes de grano como dentro de ellos, estos precipitados aumentan cuanto más aumenta la temperatura.

Con respecto al espesor de difusión se puede decir que aumenta significativamente con el aumento de la temperatura en fracción volumétrica, de acuerdo con las leyes de Fick, por ejemplo, en el caso de nitruración en descarga iónica de acero austenítico AISI 316 se obtiene $4\mu\text{m}$ con tratamiento a 400°C y $47\mu\text{m}$ a 550°C . El perfil de dureza muestra un espesor de alta dureza, que varía con el aumento de la temperatura, además se alcanza una dureza de alrededor de $1450\text{ HK}_{0,01}$ cuando hay un predominio de fase S, mientras se alcanza una dureza de alrededor de $1550\text{ HK}_{0,01}$ si precipitan los nitruros.

4.7.- NITRURACION DEL TITANIO

El titanio y sus aleaciones, en comparación con otros metales y aleaciones estructurales, se caracteriza por una baja densidad, una excelente resistencia a la corrosión, buena resistencia a la fluencia a altas temperaturas, bajo coeficiente de fricción y excelente biocompatibilidad. El titanio es un elemento muy extendido en la corteza terrestre, pero los altos costos relacionados con su metalurgia han dificultado su uso. Sus principales usos son en la industria de la aviación, en la industria biomédica, la industria química y petroquímica. Para aumentar la protección contra el desgaste del titanio y sus aleaciones se utiliza la buena afinidad que existe entre el nitrógeno y el titanio α . El nitrógeno tiene de hecho una alta solubilidad en el titanio α como se puede ver en el diagrama de fases N-Ti

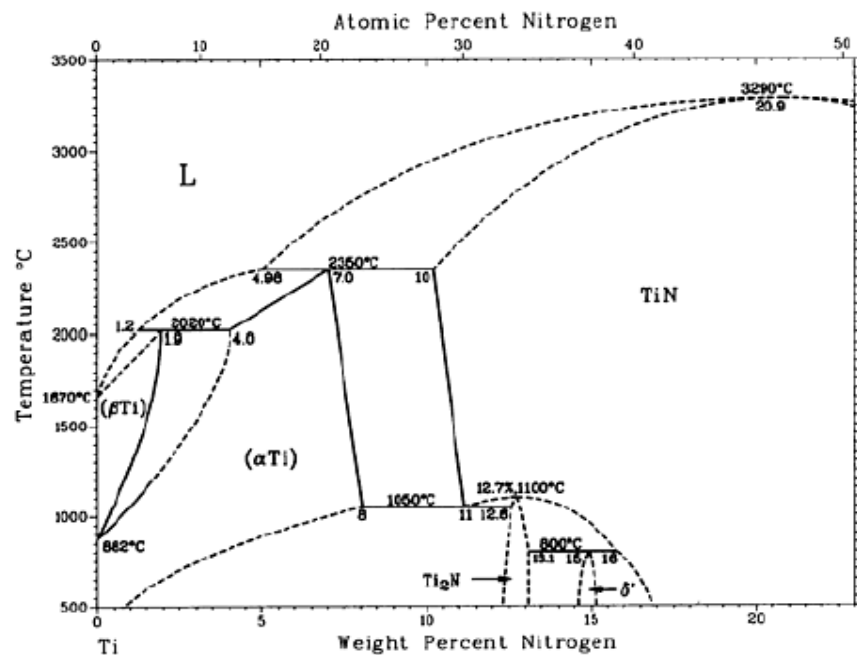


Figura 4.9.-

Diagrama de fases N-Ti [2]

La nitruración produce una fina capa constituida de los compuestos Ti_2N y TiN en superficie y una segunda capa de difusión de nitrógeno en titanio. La nitruración se puede hacer con la técnica de plasma, plasma (iones) nitruración, utilizando gas nitrógeno, hidrógeno-nitrógeno, y nitrógeno-argón.

El bombardeo de iones, además de la introducción de nitrógeno en el titanio, que ayuda a calentar la superficie causando la sublimación de la superficie de los átomos que están fuera de la pieza y luego condensarvici anteriormente. Estos átomos en estado gaseoso tiende a combinarse con el nitrógeno y de condensación de una capa de nitruro de titanio TiN. Esta fase es termodinámicamente muy estable, a diferencia de los de nitruro de cromo que se forma durante la nitruración de aceros inoxidables. El TiN puede descomponer parcialmente en Ti₂N átomos de nitrógeno y libre en el plasma que

rodea la parte posterior y en parte se difunde en el sustrato.

Tras este tratamiento, se llega a la dureza superficial de 1500-2000 HV. En la capa mas exterior, el estrato de composición esta compuesto de nitruros y es la zona más alta de dureza. La zona más interior es en cambio la capa de difusión compuesta de cristales Ti- α y nitrógeno, menos dura que el estrato anterior, pero más adherente a la matriz. El TiN tiene estructura cúbica a caras centradas, fase δ , con 22% de N en peso y se reconoce por el típico intenso color dorado; el Ti₂N tiene una estructura tetragonal, fase ϵ , con 12% de N en peso.

CAPÍTULO 5

MATERIALES UTILIZADOS Y PROCEDIMIENTOS EN LA EXPERIMENTACION

La primera fase de este trabajo de tesis ha tenido como objeto la producción de películas delgadas de titanio sobre sustratos de acero inoxidable. La técnica de producción utilizada es el tipo PVD por evaporación térmica en vacío con haz de electrones. Las muestras así producidas fueron objeto de la caracterización y el análisis en profundidad. La vía experimental seguida en secuencia para cada muestra ha sido brevemente:

1°.- Realización de los sustratos.

2°.- Preparación del sustrato antes de la introducción en la cámara de procesos.

3°.- Nitruración del sustrato antes y después del PVD dependiendo de la muestra.

4°.- Deposición de películas de titanio con “e-beam” (PVD).

5°.- Caracterización de la muestra.

5.1.- MATERIALES USADOS PARA EL SUBSTRATO Y LA PELICULA

Los materiales utilizados en esta experimentación han sido el acero inoxidable AISI 316 como sustrato, Ti al 99,6% de pureza, y una aleación de 90Ti-6Al-4V denominada de grado 5 (de acuerdo con la norma ASTM B 265), y que también se le conoce como “TAV”, los dos como materiales a evaporar para la formación de la película. Argón y nitrógeno, como veremos, son los gases utilizados durante el proceso para crear la atmósfera de tratamiento en algunas pruebas.

El acero AISI 316 es un acero inoxidable austenítico con una composición dentro de los rangos siguientes [1]: C 0.08%max, Cr 17%, Ni 12%, Mo 2,5%. Con una cantidad de C <0,03% se le denomina acero AISI 316L (baja emisión de

carbono). Con baja concentración de C, aumenta la resistencia a la corrosión energética e intercrystalina, también es resistente contra muchos productos químicos agresivos, e incluso al medio marino.

- Color de identificación: 

- Propiedades mecánicas en el estado de entrega:

- o Dureza: 120-180 Brinell

- o Resistencia a la tracción: 46-71 Kg/mm²

Los aceros inoxidables austeníticos son conocidos por su buena resistencia, ductilidad y tenacidad. Además, presentan una mayor resistencia a la corrosión que los aceros inoxidables ferríticos y martensíticos. También tienen resistencia a la corrosión a altas temperaturas. El tratamiento de solubilización se obtiene por el calentamiento del material a una temperatura de unos 1095 ° C y enfriándolo rápidamente. Los carburos que se han disuelto a estas temperaturas podría precipitar a borde de grano, en particular los carburos de cromo, si son expuestos a temperaturas en el rango de 425-870 ° C, empobreciendo el contenido de Cr disponible para pasivación que haría al material sensible a la corrosión intergranular en entornos de ácidos oxidantes. La precipitación del cromo puede controlarse limitando la presencia de carbono en la aleación como en los aceros AISI 304L y 316L, o también añadiendo aleaciones con mayor afinidad de cromo, en combinación con carbono como Ti y Nb en el caso de acero inoxidable AISI 321 y AISI 347.

Los aceros austeníticos con bajo contenido de carbono como el AISI 304L y 316L son utilizados para aplicaciones similares, generalmente donde se necesite al mismo tiempo buena resistencia bajo esfuerzo y contra oxidación, pero son

susceptibles a los ataques intergranulares si son expuestos durante mucho tiempo a altas temperaturas. El límite elástico de estos aceros se puede aumentar mediante la adición de aleación de nitrógeno. Esta modificación se designa como 304LN y 316LN

El titanio es un elemento metálico que es bien conocido por su resistencia a la corrosión casi como el platino y su excelente relación resistencia / peso. El titanio tiene una resistencia comparable a la del acero pero es más ligero, cerca de un 45% menos (densidad 4,54 g/cm³ contra 7,8 / 8 g/cm³), pesa un 60% más que el aluminio, pero con una resistencia del doble. Es también muy resistente a las formas usuales de fatiga de los metales. En forma pura es muy dúctil, fácilmente trabajable, lúcido y de color blanco metálico. El punto de fusión relativamente alto de este elemento lo hace apto como metal refractario. El titanio puro a temperaturas inferiores a 883 ° C tiene una microestructura cristalina hexagonal llamado alfa, que se transforma en cúbica de cuerpo centrado beta a altas temperaturas. Sin entrar en demasiados detalles metalúrgicos basta decir que un retículo cristalino cúbico (que caracteriza la fase beta) presenta generalmente características de ductilidad y, por tanto, deformabilidad superiores a los de una red hexagonal (fase alfa). Ésta característica podría, sin embargo, determinar dureza y resistencia a la tracción y reportar un mayor rendimiento.

Se comprende entonces como aleando el titanio con determinados elementos que favorecen la resistencia de una u otra fase y sometándolo a tratamientos térmicos específicos se llegue a producir aleaciones con diversas cantidades de las dos fases y, en consecuencia, diferentes propiedades. Entre los elementos de aleación utilizados como alfa-estabilizadores, beta-estabilizadores o neutros, encontramos:

Elementi	Alfa-stabilizzanti	Beta-stabilizzanti	Neutri
sostituzionali	alluminio, gallio germanio	cromo, rame, ferro niobio, silicio, nichel manganese, palladio molibdeno, tantalio wolframio, vanadio	stagno zirconio
interstiziali	ossigeno, azoto carbonio	idrogeno	

Figura 5.1.- Elementos para aleaciones alfa y beta estabilizadores del titanio.

Estos elementos tienen la función de estabilizar la fase en la que solubilizan mejor y determinar los diferentes grupos de microestructuras, respecto a la cual definimos tres categorías principales de aleaciones de titanio:

- Aleaciones alfa: Caracterizado por una buena soldabilidad y un buen comportamiento mecánico a altas temperaturas (y por lo tanto una alta resistencia a la fluencia), incluso en las de alto contenido de aluminio (5 a 8%). Presentan como principal limitación que no pueden sufrir ningún tipo de tratamiento térmico destinado a la mejora de propiedades mecánicas y de una dificultosa procesabilidad debido a la alta resistencia a la deformación. Estas características afectarán a una amplia utilización en aplicaciones estructurales.
- Aleaciones beta: Excelentes características mecánicas (las más altas entre las aleaciones de titanio), pero no son soldables (o al menos no sin grandes complicaciones técnicas). Se utilizan en aplicaciones que no contemplan este tipo de tratamiento (tornillos, resortes).

- Aleaciones alfa + beta: Son las aleaciones de mayor interés comercial, ya que se caracterizan por un porcentaje significativo de aluminio (entre 3% y 7%, con excepción de ciertas aleaciones como Ti-8Mn) y altas propiedades mecánicas, debido principalmente a la posibilidad de ser sometidos a tratamientos térmicos como *Solution treatment*, *Rapid Quenching*, *Templado martensítico*, que describiremos más detalladamente en la tercera sección. A nivel comercial se usa también para referirse a la cantidad de aleaciones presentes.
- Titanio puro o no aleado: También conocido por la sigla CP (comercialmente puro) está clasificada por la ASTM en cinco categorías (grado 1-2-3-4-7) en función de las propiedades mecánicas. En general, al aumentar el grado tiene un aumento en las propiedades mecánicas, con la excepción de la categoría 7, que presenta una temperatura de fusión, carga a fluencia y de rotura, equivalentes al grado 2, pero con mayor resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

5.1.1.- REALIZACION Y PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

En el momento de la preparación de las muestras con acero AISI 316, este se presentó como una serie de barras con un diámetro de 65mm. De la barra fueron obtenidas por el mecanizado en torno, el disco con un diámetro de 55mm y espesor de 5mm.

Cada sustrato, antes de ser dispuestos para el depósito y fijarlo al porta-muestras en la cámara de proceso, han sido preparados según los procesos siguientes:

1. Pulido con papel abrasivo de carburo de silicio con granulometría decreciente: 80, 240, 320, 600, 800 y 1200 (fabricante Struers).

2^a Esmerilado con diamantes en suspensión a través de telas sintéticas de diámetros de 300mm, con granulometría policristalina de 9µm, 6µm, 3µm, 1µm (fabricante Struers).

3^a Procedimiento de limpieza constituido de tres pasos en secuencia:

a. Lavado en agua y jabón para la eliminación de contaminantes orgánicos.

b. Lavado con acetona en baño de ultrasonidos durante 5 minutos.

c. Lavado con etanol en baño de ultrasonidos durante 5 minutos.



Figura 5.2.- Campeón recién obtenido del torno.



Figura 5.3.- Máquina de esmerilado y máquina de englobamiento “Abramin” fabricante Struers, presentes en el laboratorio de materiales.

En total, han sido preparados siete sustratos para llevar a cabo el mayor número de deposiciones y obtener una buena variedad de muestras para fase de caracterización.

5.1.2.- CARGA DE TITANIO EN LA FUENTE

La fuente del instrumento para la evaporación con haz de electrones, esta provisto de un crisol de cobre que sirve de contenedor para el material a evaporar. Conociendo la forma cónica del crisol, se ha realizado desde una barra de Ti con 99,6% de pureza y una barra de aleación Ti6Al4V, las cargas a evaporar con forma

tronco cónica para un mejor ajuste dentro del crisol.

El elevado volumen a depositar (2 cm³) que posee la carga, nos proporciona tranquilidad para utilizar en toda la deposición la misma cantidad de carga desde el inicio de la experimentación.

5.2.- EQUIPOS UTILIZADOS PARA EL DEPÓSITO

La instalación para realizar el depósito PVD con fuente térmica de haz de electrones se compone de los siguientes elementos:

- Camara de proceso en vacio.
- Porta-muestras.
- Sistema de bombeo.
- Evaporador e-beam y equipos conectados a él.
- Sistema de emisión de gases.
- Generador de energía para la pulverización y / o descarga iónica.

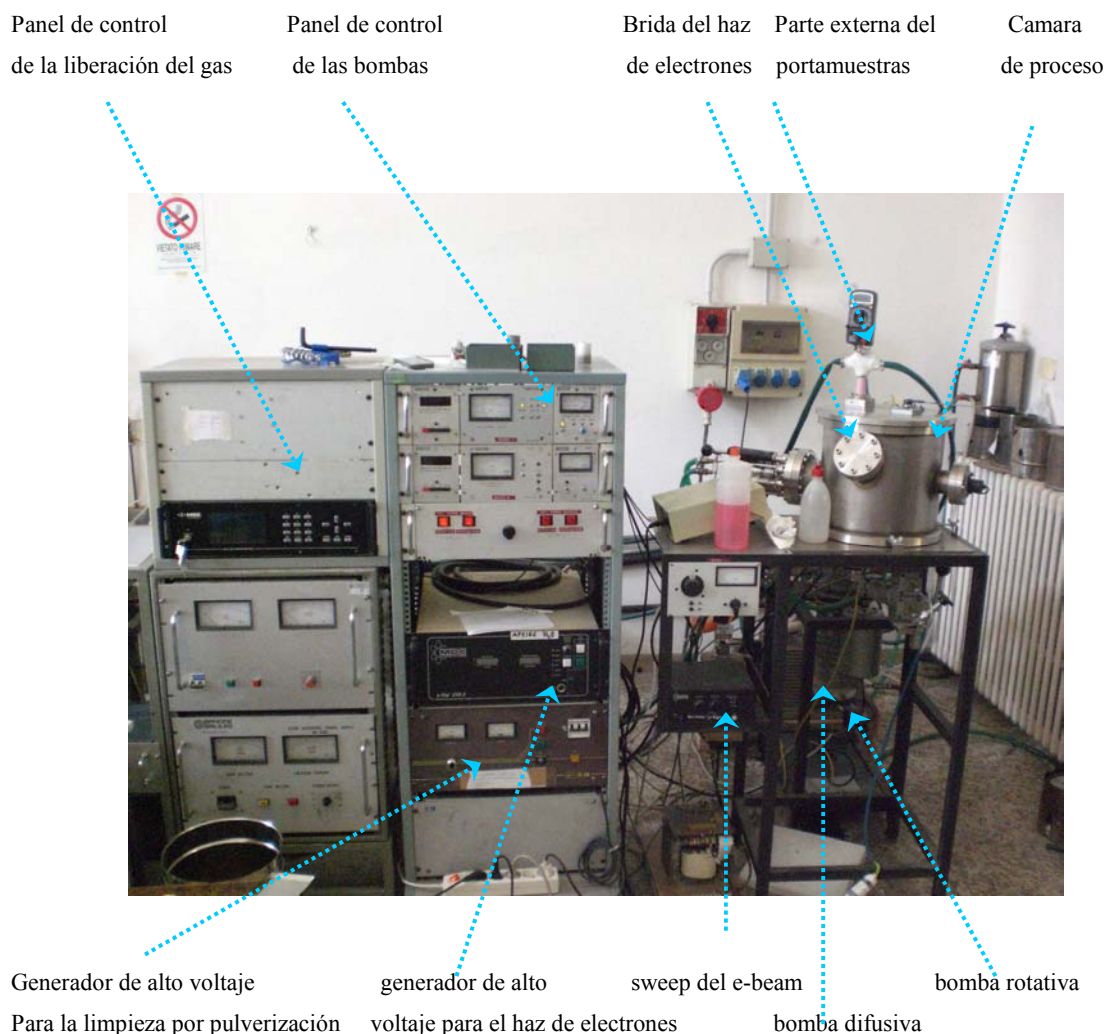


Figura 5.4.- Imagen completa de los instrumentos utilizados, con los dispositivos individuales señalados.

5.2.1.- CAMARA DE VACIO

La cámara de vacío tiene una forma cilíndrica (diámetro interior = 300mm, altura con tapa = 330mm) y esta fabricada en acero inoxidable. En la Figura 5.5. podemos observar dos fotos de la cámara desde direcciones diametralmente opuestas.



a)



b)

Figura 5.5.- Vista de la cámara de proceso. a) Brida para futuro “hollow cathode” (para dispositivos catódicos); b) Ventana de cuarzo.

En las fotografías se pueden observar que sobre la superficie lateral hay cuatro bridas:

- Una brida horizontal, con un diámetro interior de 96mm, utilizada para posicionar la fuente del haz de electrones y sus conexiones.
- Una segunda brida horizontal más pequeña, diametralmente opuesta a la primera, donde se ha colocado un sensor de presión interna.
- Una tercera brida horizontal, a 90° respecto a las dos primeras, a lo largo de la superficie lateral, equipada con una ventana de cuarzo para ver el interior de la cámara durante el proceso.
- Una brida inclinada respecto de la horizontal con un ángulo de 32°, no utilizada en esta experimentación y que será explotada en el futuro, para un dispositivo de evaporación catódica.

En cada brida se encuentra alojada entre esta y la cámara de proceso unas juntas de goma de tipo “O-ring”, que tienen la función de mantener el vacío necesario para la deposición. Cada junta esta convenientemente lubricada con grasa de base de silicio “Dow Corning[®]” para alto vacío. Por último, la cámara cuenta con el apoyo de un anillo O-ring, entre la base de la cámara y una placa de acero inoxidable fijada a la estructura de apoyo. La placa base está equipada con bridas para la conexión con el sistema de bombeo y el sistema de suministro de gas.

5.2.2.- PORTAMUESTRAS

Desde el punto de vista funcional, la creación del portamuestras ha requerido que cumpliera con las siguientes especificaciones:

- Facilidad de alojamiento de la superficie a tratar.
- Facilidad de montaje y desmontaje.
- Pasante eléctrico para realizar la fase de limpieza por pulverización, y relativo aislamiento eléctrico compatible con el resto de tensiones de trabajo.

Nuestro portamuestras, capaz de alojar un único sustrato por experimento, consta de una barra central roscada de 150mm de largo y con un diámetro de 8mm, con un cuerpo bicónico realizado en alúmina que lo rodea con una longitud de 130mm, y una brida con orificio circular de 40mm de diámetro para el montaje en la tapa de la cámara de vacío (Fig. 5.6.)



Figura 5.6.- Portamuestras.



Figura 5.7.- Sistema de fijado del portamuestras unido a la cámara durante una deposición.

Sobre el portamuestras se puede ver el multímetro utilizado para la medición de la temperatura alcanzada por el sustrato.

5.2.3.- SISTEMA DE BOMBEO PARA LA REALIZACION DEL VACÍO

El sistema de bombeo, está conectado a la base inferior de la cámara a través

de un flexible con una válvula de control (Fig.5.8.). El conjunto del sistema se compone de dos diferentes tipos de bombas conectadas en serie: una bomba de paletas rotatoria de dos etapas (Galileo TP process equipment - Vacsound D12) (Fig.5.10.), que proporciona una presión mínima de salida de 10×10^{-3} mbar, y una bomba de difusión de aceite (Oerlikon leybold vacuum – oil diffusion pumps DIP), que permite obtener el salto de presión entre la entrada y la salida de hasta 10×10^{-6} mbar (Fig. 5.9.). El conjunto de las dos bombas en serie nos ha permitido obtener en un plazo de tiempo razonable para los ensayos, la presión en nuestra cámara de vacío de unos 10×10^{-5} mbar, valores necesarios para una deposición PVD.

La cámara de proceso está equipada con un sistema de retorno, de un sistema de suministro de gas y de una válvula a leva conectada al sistema de evacuación de gas dotada con sistema de by-pass con valvula a rosca para el control final del flujo de gas del tratamiento. En particular, este dispositivo se ha implementado durante este trabajo de tesis.

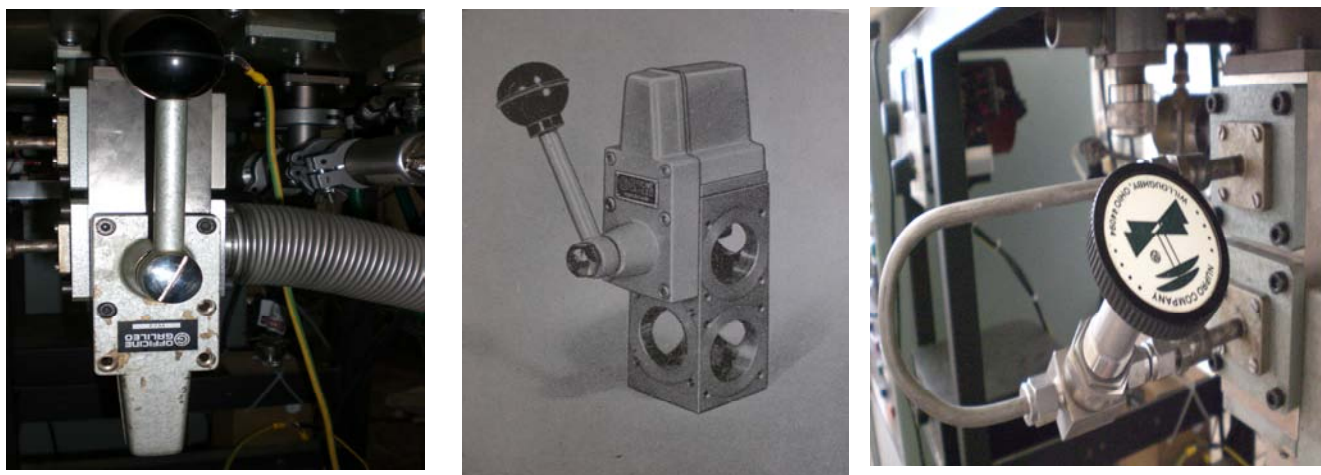


Figura 5.8.- Conexión del sistema de bombeo a la cámara. Vista de la válvula de leva con palanca y el by-pass.

**Figura 5.9.-** Bomba difusiva de aceite.**Fig. 5.10.-** Bomba rotativa.

Aquí están algunas informaciones generales sobre el tipo de bombas utilizadas

Bomba rotativa a paletas - el cuerpo central se compone de dos cavidades cilíndricas, donde en cada una de las cuales gira una paleta alrededor de un eje descentrado respecto al eje de la cavidad (excéntrico). El émbolo rotatorio y el depósito se lubrican automáticamente con una presión de aceite optimizada. La lubricación homogénea mejora las presiones finales alcanzables de la bomba de vacío y estabiliza la temperatura de la bomba. De esta manera se alarga la duración del equipo, incluso bajo largas condiciones de servicio. Podemos resumir la acción de la bomba dividido en tres fases:

- 1 .- El gas procedentes del vaciado es aspirado como indica la flecha de entrada.
- 2 .- El gas es arrastrado en rotación y comprimido.
- 3 .- El gas es expulsado finalmente a través de la válvula.

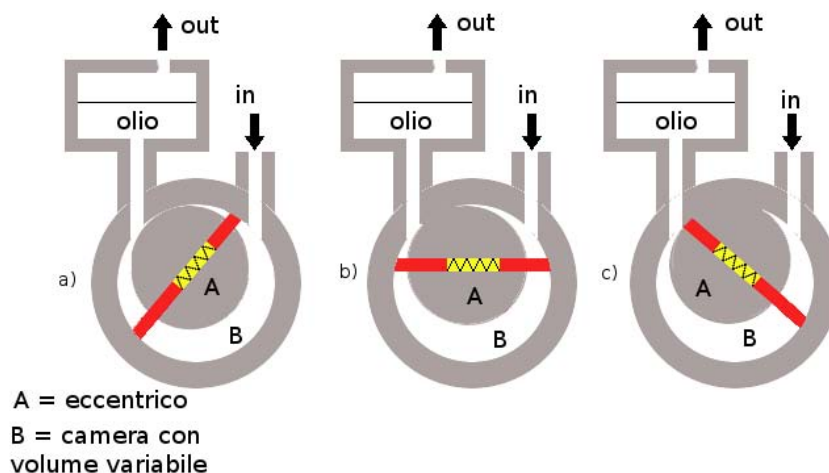


Fig. 5.11.- Esquema de funcionamiento de una bomba rotativa.

Bomba de difusión de aceite - es un tipo de bomba que puede alcanzar presiones de hasta 10×10^{-8} mbar pero con algunos inconvenientes, ya que no pueden operar directamente aspirando gas como en el caso de las bombas rotativas, y para su funcionamiento necesitan que la cámara tenga un vacío considerable (10×10^{-2} mbar). Por lo tanto, debemos esperar que el recipiente haga el vacío inicialmente conectado a una bomba mecánica (bomba primaria), y así nos lleve a los valores necesarios para activar la bomba difusiva.

Un calentador en la base de la bomba calienta el aceite sintético a baja presión de vapor y temperatura ambiente ($10 \times 10^{-9}/10 \times 10^{-10}$ mbar), creando una corriente de vapor que, transfiriendo su propia cantidad de impulso a través de colisiones, arrastra con él las moléculas del gas de la cámara a vaciar. El gas así aspirado viene luego expulsado a la bomba rotativa (conectada a la salida de la difusiva), mientras el aceite, se enfría por medio de un sistema de refrigeración por agua, que condensa y retorna el aceite al calentador. La superficie exterior de la

bomba es enfriada por alrededor de dos tercios de su altura, con una bobina en la que circula constantemente agua del sistema general.

La Fig. 5.12. muestra el esquema de funcionamiento de la reacción molecular. Las moléculas de vapor del aceite vienen desde abajo y pasan por una estrechura anular que acaba en forma de pico, alcanzando velocidades de cientos de metros por segundo hacia la parte inferior, donde se encuentra la boca de aspiración conectada a la bomba mecánica que garantiza el pre-vacío, y la pared fría de la bomba. Cuando las moléculas de vapor reaccionan con la pared fría, se condensan y regresan bajo forma de líquido al baño que esta en la base de la bomba, asegurando la continuidad del mecanismo de bombeo. La transferencia de una cantidad de impulso neta a las moléculas de gas que atraviesan el chorro se traduce en una diferencia de densidad molecular y, por tanto, de presión entre las dos regiones separadas del chorro de vapor.

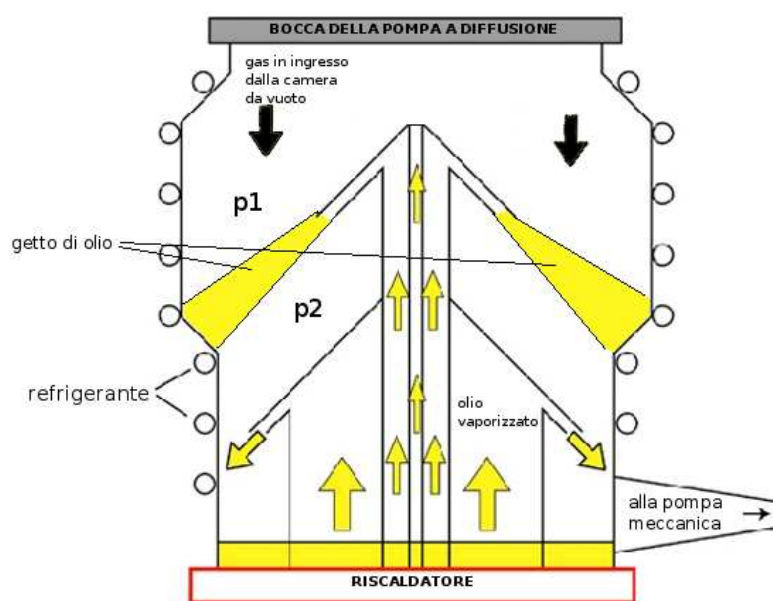


Fig. 5.12.- Esquema de funcionamiento de una bomba de difusión de aceite.

El control y la gestión de las presiones desarrolladas por las bombas se ha realizado con los paneles de control de *Galileo TP process equipment* que se aprecian en la figura 5.13.



Fig. 5.13.- Panel de Control de las bombas.

5.2.4.- FUENTE HAZ DE ELECTRONES (E-BEAM)

La *MDC Vacuum Products Corporation* ha proporcionado todo el sistema de evaporación electrón-beam necesario para nuestro experimento y se compone de:

- Una fuente de haz electrónico modelo *e-Vap Mighty SourceTM*.
- Un generador de alta tensión modelo *e-Vap 3kW Power Supply*.

- Un *sweep*, (dispositivo para ajustar el barrido del haz de electrones sobre la carga en el crisol) modelo *Mini Sweep Controller*.

El esquema de funcionamiento de la fuente es el mismo que se explicó en la sección 2.2.2. y expuesto en la Figura 5.14. El generador de potencia de alta tensión genera la emisión de los electrones por efecto termoiónico desde el filamento incandescente, los acelera mediante la aplicación de campos electrostáticos, y los desvía a través de un campo electromagnético. A continuación, se crea el haz de electrones que irá a golpear y evaporar el titanio presente en el crisol de cobre adecuadamente enfriado con agua.

El ángulo impuesto al haz de electrones es de unos 270° , para no permitir al filamento una visión directa con el crisol, y, por tanto, eliminar el riesgo de deposición de material sobre el propio filamento, reducir la emisión termoiónica y mejorar su vida útil.

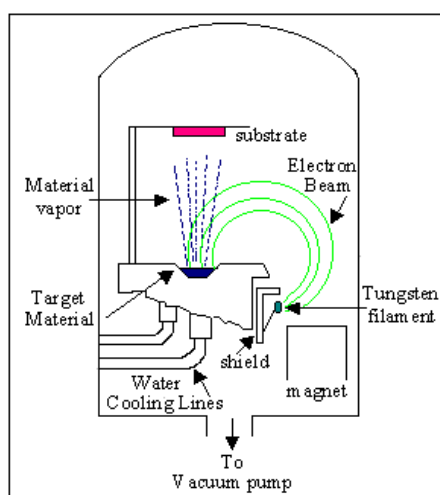


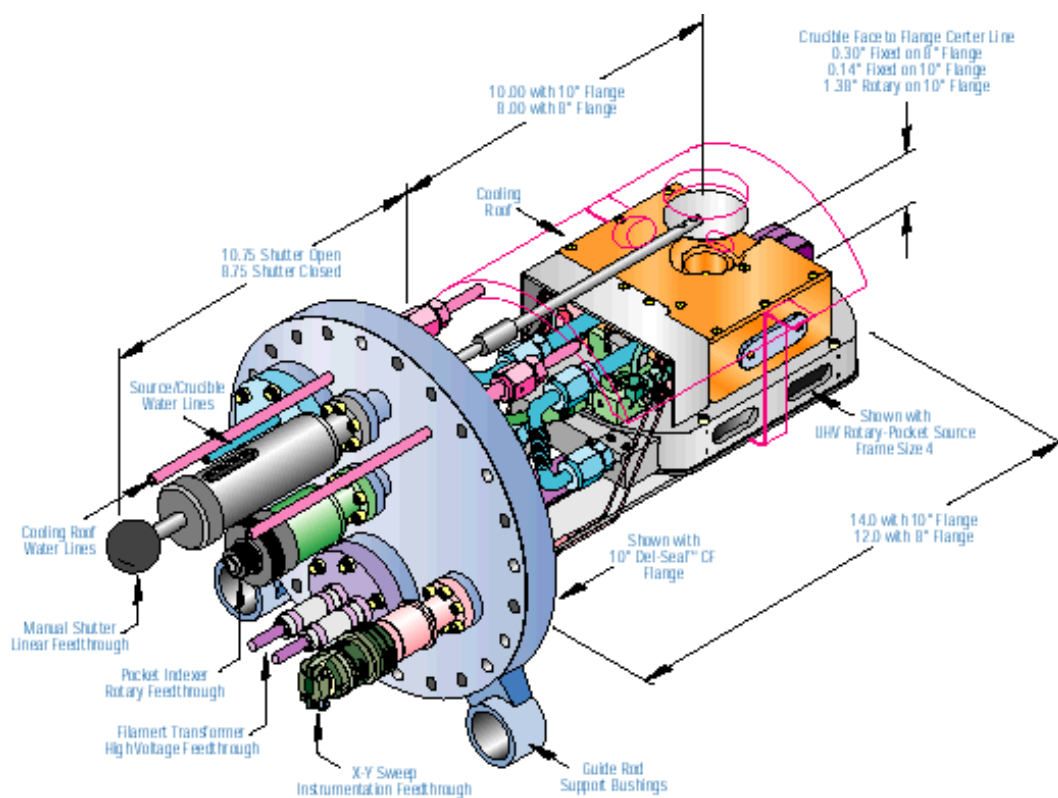
Fig. 5.14.- Esquema de funcionamiento de nuestra fuente de haz de electrones [2].



a)



b)



c)

Fig. 5.15.- a) Fuente *e-Vap Mighty Source*. b) Mecanismos unidos a la brida con sistema de refrigeración y obturación. c) esquema de la imagen “b”.

En la tabla 5.1. aparecen las especificaciones de la fuente Mighty Source según el manual de MDC [3]:

Source Specifications	
Maximum Power	3000 watts
Operating Voltage	5000 volts
Beam Current	600 milli-amperes
Compactable Vacuum	2×10^{-8} torr
Water Flow	65 psi or .62 gpm
XY Sweep Frequency	0 - 50Hz, 1.0 amps
Beam Spot Size	3-4 mm
Crucible Material	OFE copper
Bakeout Temperature	150°C
Crucible Geometry	2.0 cc volume crucibles x 4
Weight	6 lbs
Dimensions	2.4"H x 4.1"L x 2.8" W

Tabla 5.1.- Especificaciones de la fuente de haz electrónico *e-Vap Mighty Source*.

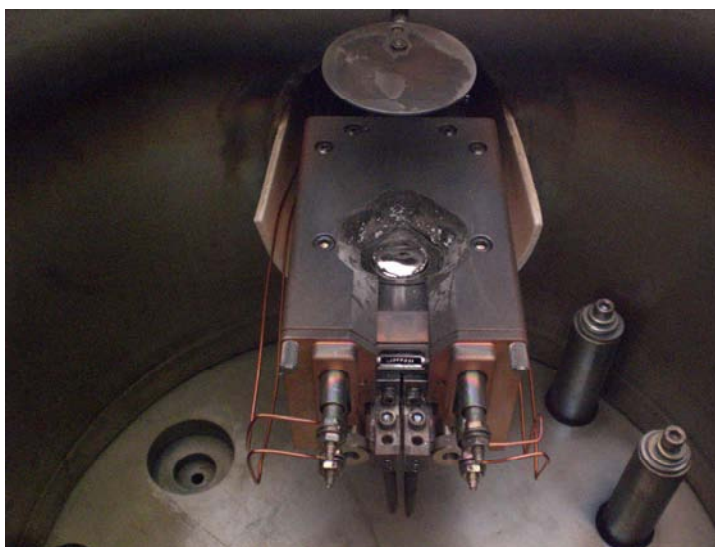


Fig. 5.16.- La fuente e-beam en su posición dentro de la cámara de proceso.

En la Figura 5.17. se encuentra respectivamente el *Mini Sweep Controller*, y el *e-Vap 3kW Power Supply*, tal y como se presenta en el catálogo de MDC (para ver la ubicación de los equipos utilizados en los experimentos referirse a la Fig. 5.4.).



a)



b)

Fig. 5.17.- a) *Mini Sweep Controller* utilizado en el experimento b), e *e-Vap 3kW Power Supply* utilizado en el experimento.

En la tabla 5.2. se encuentran las especificaciones de la fuente de alimentación y el mini controlador de barrido según aparecen en el manual [3].

3 kW Power Supply	Mini Sweep Controller
Number of sweep patterns :1, circle pattern	High voltage output: 4.5-5.5kV
Amplitude range: 0 to 1.5 amps	Input voltage: 225V +/-25V, single phase, 18amps
Input Voltage: standard 110/120 VAC	Total Power Output: 5kV at 600mA = 3000watts
Control interface: two push buttons, two dials	Solid-state switching technology
Status signals: 1/2 Rack size, overall dimensions (8.3W x 3.5T x 7.8L)	Rack-mountable and weighs 65 lbs
Cabling: 4 conductor cable provided	Proven track record for reliability
Weight: 4lbs	Includes filament transformer and all necessary cabling.

Tabla 5.2.- Características técnicas del e-Vap 3 kW Power Supply y Mini Sweep Controller

En la Fig. 5.18. se aprecia el haz de electrones durante una deposición, desde la ventana de cuarzo ubicada en la superficie lateral de la cámara. Se distingue perfectamente el resplandor violáceo de la trayectoria del haz electrónico contra el crisol.



Fig. 5.18.- Imagen de cómo aparece el haz de electrones durante la deposición.

5.2.5.- SISTEMA DE EMISIÓN DE GASES

Entre los equipos utilizados en el proceso de producción de las muestras debe mencionarse también el sistema de liberación de gas en la cámara. El sistema *Multi Gas Controller 647B* de la *MKS Instruments* (Fig. 5.19), es capaz de regular, de forma independiente o manual la entrada de gases en ocho canales diferentes.



a)



b)

Fig. 5.19.- a) Sistema *Multi Gas Controller* de la MKS b) Parametros del panel de control del *Multi Gas Controller*

El funcionamiento del sistema de entrada es a través de la utilización de un flusómetro de masa, de manera que pueda mantener constantes los flujos del orden de unos pocos centímetros cúbicos por minuto (SCCM), con una precisión de pocas unidades porcentuales. Los medidores de flujo son constantemente supervisados por el sistema para, garantizar la continuidad en la composición de la mezcla evitando una entrada desproporcionada de uno de los dos gases y mantener la presión en la cámara.

Para la realización de las pruebas se han utilizado el hidrogeno y el argon para el lavado por pulverización de la cámara antes del proceso de deposición y para la caída de presión después de cada deposición, además del nitrógeno para la nitruración.

5.2.6 .- GENERADOR DE CORRIENTE PARA LA PULVERIZACION Y PARA LA DESCARGA IONICA

La limpieza catódica se realiza *in situ* antes de la de posición del titanio y se lleva a cabo utilizando un alimentador de alto voltaje de corriente continua. El alimentador es un modelo Kcc 2000 de *EL.EN. Group* (Fig. 5.20). Las especificaciones más importante son: $I_{max} = 1A$, $V_{max} = 10kV$.

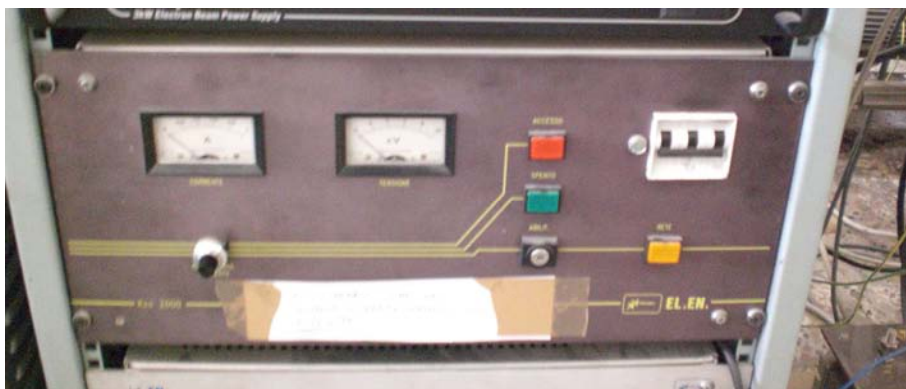


Fig. 5.20.- Fuente de alimentación de alta tensión Kcc 2000 (*El.En. Group*) utilizados en las pruebas.

5.3.- INSTRUMENTOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

El trabajo de caracterización se ha centrado principalmente en la comprensión de algunos aspectos importantes de la microestructura y de la morfología de la película de titanio depositada y, en segundo lugar, para comprender el potencial del proceso productivo PVD utilizado. También ha sido importante estudiar los espesores de película y, por tanto, la velocidad de deposición del sistema, midiendo

también los espesores de la fase S del proceso de nitruración. Las herramientas que han permitido la caracterización y el análisis de las muestras fueron:

- Difractómetro para la adquisición de datos cristalográficos.
- Software *Maud* para el análisis de los datos difractómetros.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) para el análisis morfológico.
- Microdureza Vickers y Knoop
- Corrosión

Lamentablemente, durante la caracterización el difractómetro ha exigido la sustitución de componentes esenciales que han obstaculizado el uso en algunas muestras. Sólo los dos primeros experimentos fueron sometidos a este análisis.

5.3.1.- DIFRACTOMETRO

Las pruebas realizadas para la caracterización de las muestras se llevaron a cabo con el difractómetro *Philips PW 1820/00* (40kV, 25mA) de la figura 5.21., que trabaja con una fuente de cobre (mediante el radio $K\alpha$ de longitud de onda $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$) de acuerdo con el esquema de la figura 5.22.

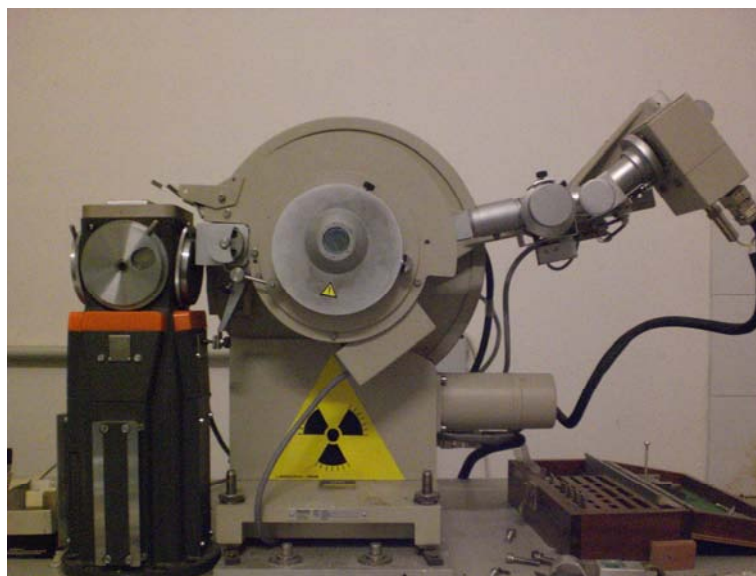


Fig. 5.21.- Difractómetro Philips PW 1800/00 utilizado.

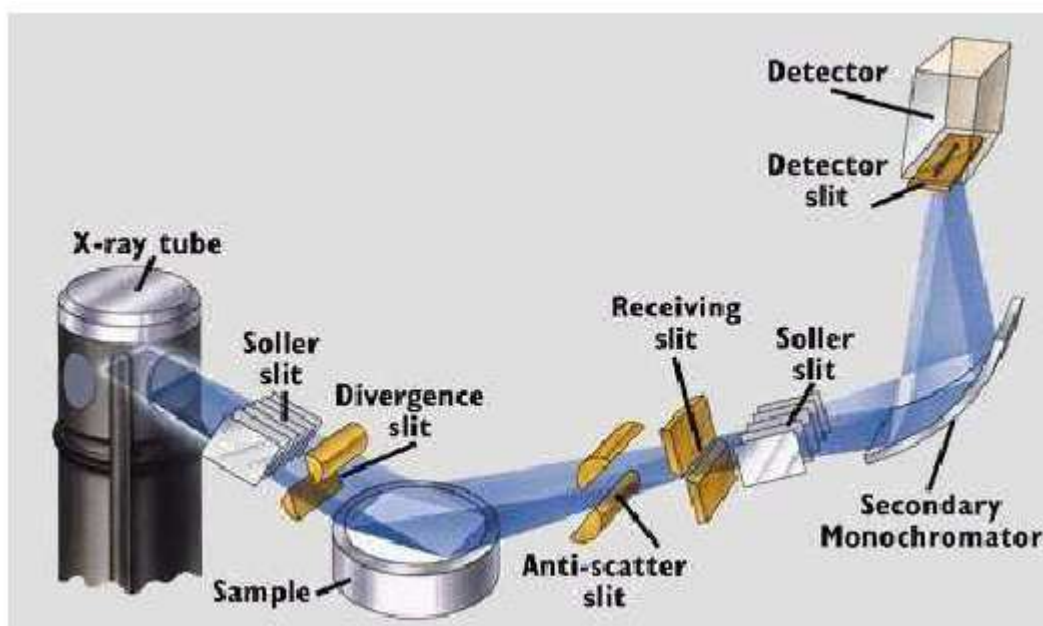


Fig. 5.22.- Esquema geométrico del funcionamiento de un difractómetro.

La radiación producida viene colimada sobre la muestra a través de una serie de grietas. Si la muestra es un material cristallino, se comporta como una rejilla

de difracción de la radiación incidente. Los rayos X que se utilizan, de hecho, tienen una longitud de onda de la misma magnitud de las distancias entre los átomos de un retículo cristalino (0,001/10 nm), de modo que, cuando incide sobre la superficie de la muestra interfieren con la red y de esta forma se reflejan. (Fig. 5.23).

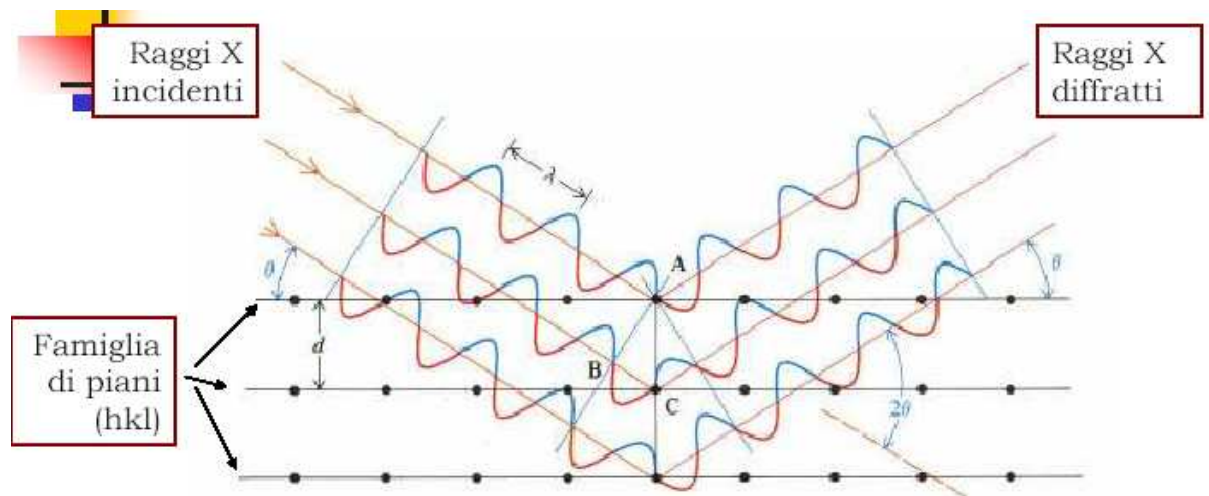


Fig. 5.23.- Principio de funcionamiento de la difracción de rayos X para análisis microestructural.

Si tenemos una interferencia positiva, y, por tanto, una señal en el espectro, quiere decir que se ha cumplido la *relacion de Bragg* $n\lambda = 2d \sin\theta$, donde “ θ ” es el ángulo de incidencia igual al ángulo de emisión de de radiación X sobre el plano reticular, “ d ” es la distancia entre los planos cristalograficos adyacentes, “ λ ” es la longitud de onda de la radiación monocromática incidente, y “ n ” es un numero entero.

De la ecuación de Bragg es posible calcular las distancias interplanarias “ d ” presentes en la muestra cristalina, que están estrechamente relacionados con la geometría y las dimensiones de la celda elemental. La intensidad de radiación difractada dependerá de la ubicación de los átomos en la celda elemental. Cuanto más cristalino es el material, más intensos son los picos de difracción registrados.

El portamuestras se encuentra en el interior de un goniómetro motorizado a dos círculos concéntricos: uno interno solidario con el portamuestras y uno externo que se mueve con el detector. El goniómetro gira entre dos ángulos establecidos. Manteniendo fija la dirección del haz, la rotación permite girar el ángulo de incidencia de los rayos X de las muestras, mientras contemporaneamente el detector continua colimando posibles haces difractados. El detector lee la intensidad del haz difractado y el registrador la capta en función del ángulo de difracción “ 2θ ”. El resultado final es un diagrama difractométrico o espectro de rayos X.

Durante el trabajo de tesis se ha utilizado la difracción de rayos X para análisis tanto cualitativo (detección de las fases presentes, reconocimiento de la textura en el titanio de la película) y cuantitativos (cuantificación de la textura, determinación de parámetros de celda). Estas pruebas han sido posibles gracias a la utilización de *Maud*, un software para el análisis difractométrico.

5.3.2.- SOFTWARE PARA EL ANÁLISIS DIFRACTOMETRICO

Como ya se ha mencionado, para el análisis de los datos difractométricos se

utilizó *Maud*, un software desarrollado por el profesor *Luca Lutterotti* del departamento de materiales en la facultad de ingeniería de la *Università degli Studi di Trento (Trento-Italia)*. El nombre Maud es la denominación de Material Analysis Using Diffraction, y es un programa que realiza el análisis basado en el conocido método de Rietveld, técnica experimental principal para la caracterización estructural y microestructural de materiales. El software es totalmente libre y multi-plataforma basado en lenguaje JAVA. Maud: maud@ing.unitn.it. [Http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud](http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud).

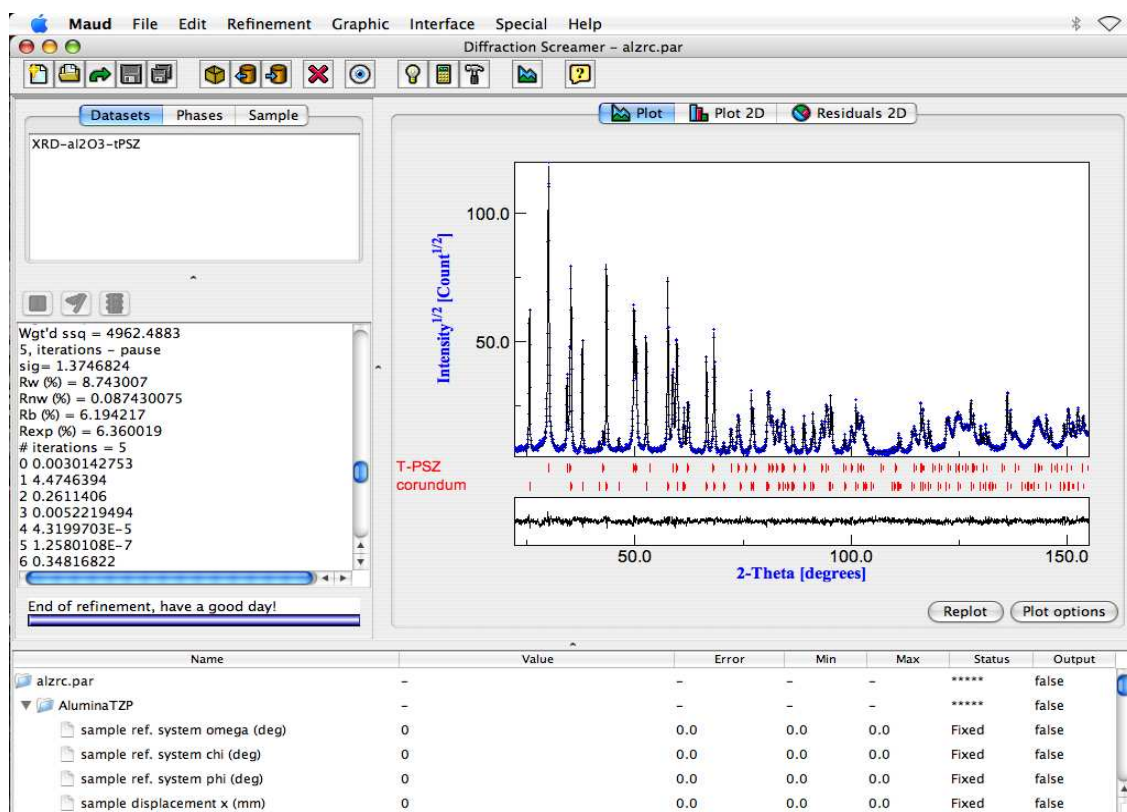


Fig. 5.24.- Software Maud.

En la siguiente imagen se encuentra el análisis del material de sustrato. El material se compone de la fase austenita (γ -Fe) con la presencia de una pequeña cantidad de ferrita (α -Fe), que es probablemente debido al proceso de preparación y pulido.

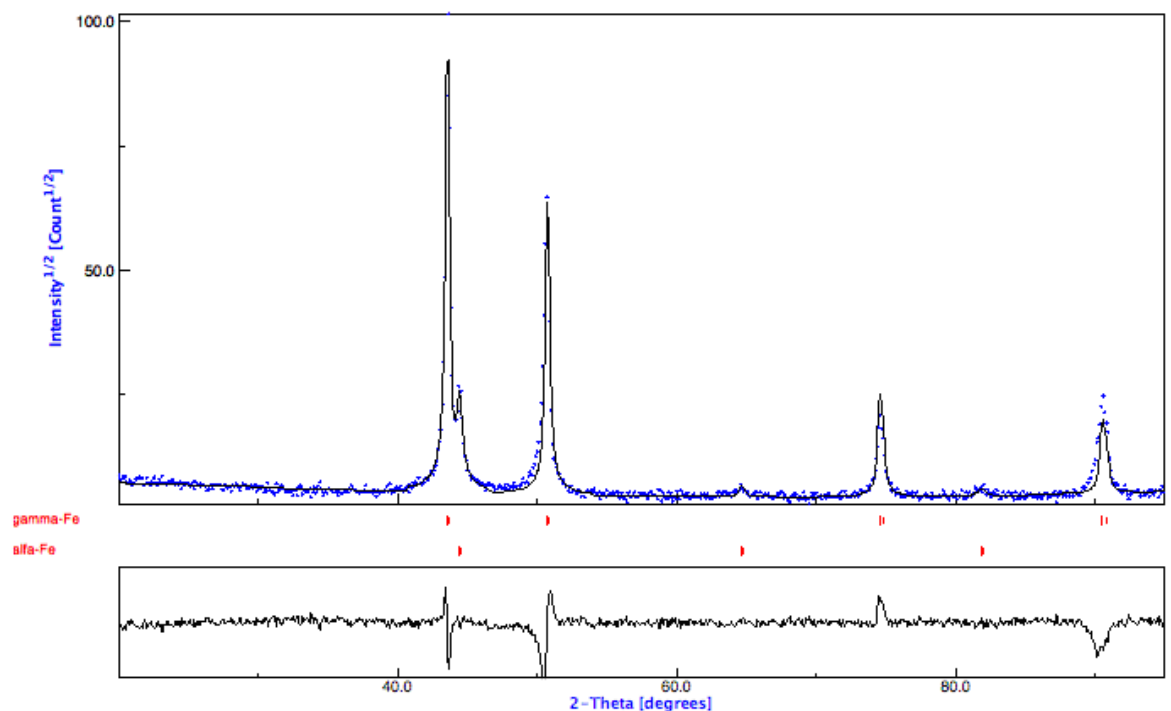


Fig. 5.25.- Análisis difractométrico del material base.

5.3.3.- PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Después del enfriamiento de las muestras dentro de la cámara de proceso se extraen con papel de aluminio por sus buenas propiedades protectoras (ref. Cap 1) e inmediatamente pesadas, a fin de registrar el aumento de peso debido a la difusión de

nitrógeno en el material durante la nitruración y la cantidad de película depositada. La balanza de precisión utilizada es una *Sartorius modelo BP 221 S* con capacidad máxima de 220 gramos y aproximación de 0,0001g.



Fig. 5.26.- Balanza Sartorius BP 221 S.

5.3.4.- MICROSCOPIA OPTICA

Para estudiar la morfología de la capa de nitruro, para la medida del espesor y los posteriores perfiles de micro dureza se ha utilizado un microscopio óptico *Shimadzu modelo HMV2000* capaz de aumentos de 100x y 500x.

Las micrografías han sido tomadas utilizando una fotocámara digital *JVC CT-5210* con factor de multiplicación de 2,5x.



Fig. 5.27.- Microscopio óptico *Shimadzu HMV2000*.

5.3.5.- MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

En muchos campos de la química, ciencia de los materiales, geología y biología, se está asumiendo la importancia cada vez mayor del conocimiento detallado a una escala submicrométrica de la naturaleza física y de la composición química de las superficies sólidas. Hasta la fecha, estos conocimientos suelen ser adquiridos a través de dos técnicas, el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la microanalítica de sonda electrónica (EPMA). La mayor parte de los modernos microscopios electrónicos comerciales están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de medida como el *Zeiss modelo Supra 40*.

Para obtener una microscopía electrónica y análisis con microsonda electrónica, la superficie de una muestra sólida viene a lo largo de un camino de retícula con un haz de electrones finamente enfocado. Un retículo es una forma de exploración similar a la utilizada en los tubos de rayos catódicos, en el cual un haz de electrones se desliza sobre la superficie a lo largo de una línea recta, volviendo a la posición anterior y trasladándose hacia lo alto en un incremento fijo. Este proceso se

repite hasta que se ha investigado en toda la zona elegida de la superficie. Cuando una zona es afectada por un haz de electrones de alta energía, se producen varios tipos de señales, debido a electrones retrodifusos, secundarios y Auger, fluorescencia X y otros fotones con diferentes energías. Todas estas señales se utilizaron para el estudio de superficies, pero los dos más comunes son los electrones secundarios y retrodifusos, que son la base de la microscopía electrónica de barrido, y la fluorescencia X, que se utiliza en el análisis con microsonda electrónica. La Figura 5.28. representa el esquema de un instrumento combinado que funciona como un microscopio electrónico de barrido y como microsonda electrónica de barrido.

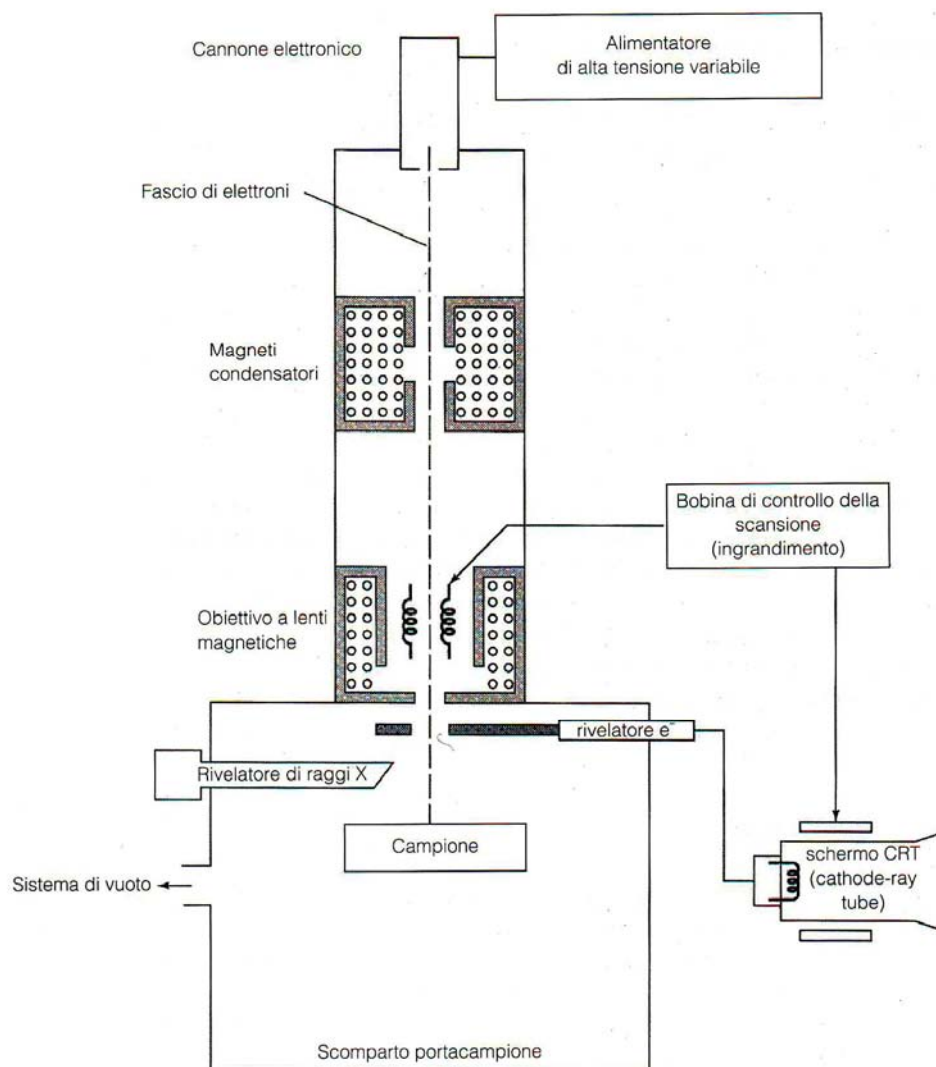


Fig. 5.28.- Esquema de un SEM.

Hay que tener en cuenta que son utilizados en común la fuente de electrones y el sistema de enfoque, pero el microscopio electrónico utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector X. Para introducir en el sistema electrones de alta energía se utiliza el cañón de electrones. Un esquema del tipo más común de cañón de electrones se muestra en la figura 5.29.

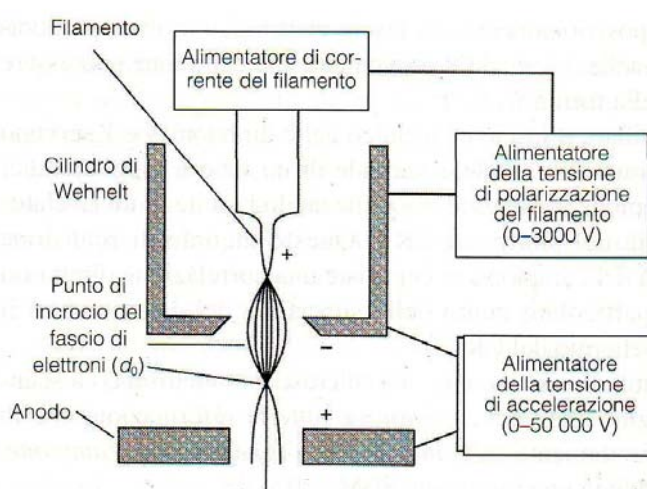


Fig. 5.29.- Diagrama a bloques de una fuente con filamento de tungsteno.

El cañón consta de un filamento de tungsteno calentado, generalmente con un diámetro de 0,1mm y una forma en "V". El filamento catódico se mantiene a un potencial de entre 1 y 20kV respecto al anodo contenido en el cañón. Todo alrededor del filamento se encuentra en una red, o cilindro de *Wehnelt*, que está a una tensión negativa con respecto a la del filamento; el efecto del campo eléctrico en el cañón es de hacer converger los electrones emitidos en un pequeño punto, dicha intersección es de diámetro " d_0 ". Cuando se quiere una fuente de mayor brillo se utilizan como cátodos de los coñones barras de esaboruro de lantano (LaB6); este tipo de fuente, sin embargo, es cara y requiere un mejor sistema de vacío para evitar la formación de oxido, que deterioran rápidamente la eficacia de la fuente . Un tercer tipo de fuente

se basa en un proceso llamado campo de emisión. En este caso la fuente es un cátodo de tungsteno o de carbono con una forma extremadamente puntiaguda (100nm o menos).

Cuando un cátodo de este tipo se mantiene en un alto potencial, el campo eléctrico en la punta es tan alto (más de 10×10^7 V/cm) que los electrones son producidos por un efecto túnel, en el cual no es necesario energía térmica para superar la barrera de potencial que normalmente evita la emisión de electrones. Las fuentes de emisión de campo proporcionan haces de electrones de un diámetro de cruce de 10nm, respecto a los $10 \mu\text{m}$ de las barras de esboruro de lantano (*LaB6*) y los $50 \mu\text{m}$ de las horquillas de tungsteno. Las desventajas de este tipo de fuente es su fragilidad, y de nuevo la necesidad de un vacío mejor que el normalmente necesario para las fuentes tradicionales de filamentos. El sistema de lentes magnéticas constituido por el condensador y el objetivo mostrado en la figura 5.29 sirve para reducir la imagen del punto de intersección ($d_0 = 10\text{-}50 \mu\text{m}$) con un tamaño final del punto de la muestra de entre 5 y 200nm. El sistema de lentes de condensación, constituido de una o más lentes, es responsable de la extensión del haz de electrones que alcanza la lente del objetivo; la lente del objetivo es responsable de la dimensión del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. En general, cada lente tiene una simetría cilíndrica y una altura comprendida entre 10 y 15cm.

El escaner con un SEM se realiza mediante dos parejas de bobinas electromagnéticas colocadas en el interior de la lente del objetivo (véase la figura 5.28), una pareja desvía el haz de la muestra en la dirección X y la otra pareja en la dirección Y. La digitalización es controlada por la aplicación de una señal eléctrica a una de las parejas de bobinas de exploración, de manera que el haz de electrones golpea la muestra de un lado del eje central del sistema de lentes. Variando la señal eléctrica enviada a esta pareja de bobinas (es decir, bobinas X) en función del tiempo, el haz de electrones se mueve en línea recta a lo largo de la muestra y luego

de vuelta a su lugar de origen. Después de la terminación de una línea escaneada, el otro par de bobinas (bobinas Y, en este caso) se utilizan para desviar ligeramente el haz y, a continuación, repetir la deflexión usando las bobinas X. Moviendo rápidamente el haz, toda la superficie de la muestra puede ser irradiada con haz de electrones. Las señales enviadas a la bobina de exploración pueden ser tanto analógicas como digitales.

La imagen de la muestra se produce utilizando la salida de un revelador para controlar la intensidad del punto sobre el CRT (1) (tubo de rayos catódicos). Este método de exploración, construye un mapa de la muestra en la que hay una correlación directa entre la señal producida por un punto determinado de la superficie de la muestra y el punto correspondiente en la pantalla de CRT. A diferencia de otras formas de microscopía, en el microscopio electrónico de barrido no hay una imagen real de la muestra y toda la información relacionada con él se obtienen directamente desde el mapa de la superficie de la muestra. El aumento (M) obtenido en una imagen del SEM es:

$$M = W / w$$

Donde “W” es la anchura de la pantalla de CRT y “w” es el ancho de una sola línea de barrido a lo largo de la muestra. Dado que “W” es una constante, se puede aumentar el engrandamiento, disminuyendo “w”. La relación inversa entre el engrandamiento y la anchura de la exploración a lo largo de la muestra implica que un haz de electrones que haya sido centrado en un punto infinitamente pequeño podría proporcionar un engrandamiento infinito, sin embargo, una variedad de otros factores limitan el máximo de zoom obtenible al intervalo entre 10x y 100.000x, aproximadamente. Las cámaras de las muestras ha sido diseñadas de modo que se puedan cambiar rápidamente las muestras. Para acelerar el cambio de la presión

ambiente a 10^{-4} torr o menos se utilizan bombas de vacío de flujo alto. En la mayoría de los instrumentos el portamuestras, o soporte, es capaz de mantener muestras de varios centímetros. El soporte también puede ser movido en las direcciones X, Y, y Z y puede ser girado alrededor de cada eje: por lo tanto, las superficies de la mayoría de las muestras pueden ser examinadas en casi todas las perspectivas.

Las muestras que conducen la electricidad son los más fáciles de estudiar, ya que de esta forma el flujo de electrones a masa no se obstaculiza y se reduce al mínimo los inconvenientes derivados de la acumulación de cargas. Además, las muestras que son buenos conductores de electricidad son generalmente buenos conductores del calor, lo que minimiza el riesgo de la degradación térmica. Lamentablemente, la mayoría de las muestras biológicas y la mayoría de los minerales no conduce. Se ha desarrollado una variedad de técnicas para obtener imágenes de SEM de las muestras no conductoras, pero la más común es cubrir la superficie de la muestra con una fina película metálica producidas por pulverización o evaporación al vacío. Independientemente del método utilizado para producir el recubrimiento conductor, se necesita realizar un delicado equilibrio entre el recubrimiento más delgado y uniforme posible y un recubrimiento excesivamente espeso que enmascare los detalles de la superficie. Para nuestras muestras se utilizó la evaporación al vacío de “Cr” dos veces. El haz pasa a través del último objetivo que se centra en la muestra; los electrones secundarios y retrodifusos se procesan en una señal electrónica y el ordenador analiza la imagen en claro-oscuro.

El microscopio electrónico de barrido nos ha permitido la caracterización morfológica de las películas de titanio obtenidas. Algunas de las muestras fueron examinadas tanto en la superficie como en la sección usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) *Philips 515*, equipado con espectrómetro a dispersión de energía (EDS) *Edax Falcón* e implementado con un sistema SIS (Soft Imaging

System) de digitalización y análisis de imágenes *ADDA II*. El laboratorio SEM se encuentra en el *Centro Interdisciplinario de Microscopía electrónica y microanálisis* (M.E.M.A.), de la Università degli Studi di Firenze.

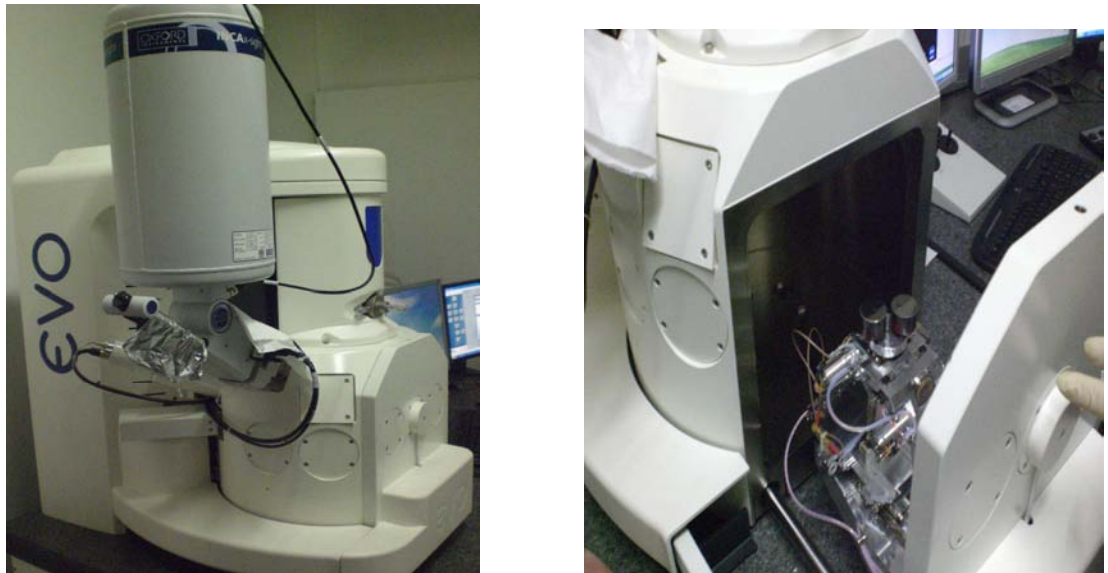


Fig. 5.30.- Microscopio electrónico de barrido (SEM), de la Università degli Studi di Firenze.

5.3.6.- MICRODUREZA VICKERS Y KNOOP

Para medir la microdureza Vickers se utiliza un penetrador con geometría de una pirámide de base cuadrada con un ángulo vertical entre las dos caras de $136^\circ \pm 0,5^\circ$ y diagonales nominalmente iguales. El valor de microdureza Vickers se determina con $HV = 1,854 \cdot d^2 / P$, donde “P” es la carga en kg y “d” la longitud de la diagonal.

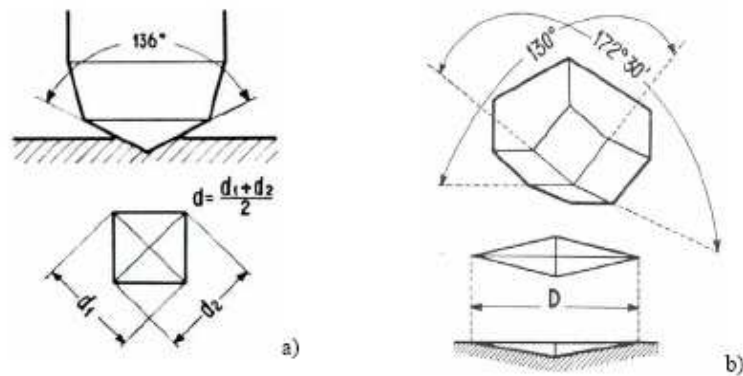


Fig. 5:3.- Geometrías y los correspondientes valores de ángulo de penetración de un penetrador para microdurezas. a) Vickers, b) Knoop

La profundidad de la impronta Vickers representa aprox. 1/7 de la medida de la diagonal y del espesor mínimo de la muestra, o capa superficial, de los cuales se quiere medir la microdureza no inferior a 1,5 veces la diagonal de la huella.

En el caso de Microdureza Knoop, el penetrador es de diamante con diferentes longitudes de diagonales que crean una impresión de forma romboedrica. El valor de la microdureza Knoop se determina por $HK = 14,228 \cdot D^2 \cdot P$, donde “P” es la carga en kg y “D” la longitud de la diagonal mayor. La profundidad de la impronta Knoop es aprox. 1/30 de la diagonal mayor. Una vez familiarizado con la carga aplicada “P” (en kg) y la longitud “L” de la penetración a lo largo de la diagonal principal (en mm), el valor HK en la escala de dureza Knoop se calcula con la fórmula:

$$HK = \frac{P}{C_p L^2}$$

donde C_p es un factor de corrección dependiente de la forma del penetrador idealmente 0,070279. El valor obtenido tiene entonces estas unidades: Kg/mm².

5.3.7.- CORROSIÓN

La corrosión es un proceso de degradación y recomposición con otros elementos al cual estan sugetos los metales. Estos se encuentran en un nivel energético mayor que aquellos que corresponden a minerales y, en determinadas condiciones ambientales, están sujetos a corrosión. Entre las formas de corrosión de nuestro interés se encuentran las siguientes:

Corrosión intercristalina (o intergranular): Que se produce en los bordes de los granos de una solución sólida, en especial para acero inoxidable austenítico o ferrítico que se ha sensibilizado por un calentamiento por encima de 500 ° C. En estas condiciones se da la precipitación de carburos de cromo, que, gracias a las altas temperaturas, se difunden hacia los bordes de los granos, donde existe una mayor concentración de carbono.

Se crea así una situación en los bordes de los granos ricos en carburos de cromo, que actúan como cátodo y la matriz circundante con Cr <12%, deja de ser pasivada y, por tanto, actuando como ánodo; estos factores hacen posible iniciar la corrosión húmeda. Un grano fino, en esta situación es contraproducente, porque una mayor extensión de los bordes de los granos implica una mayor extensión de las zonas sujetas a la corrosión. Para reducir esta corrosión, es aconsejable cruzar rápidamente el inetrvalo crítica de temperatura (por ejemplo, con agua de

refrigeración), o prolongando el calentamiento, que se utiliza para impedir o facilitar la difusión de cromo. Otra solución, a menudo adoptada en los aceros inoxidable austeníticos, es añadir una aleación en cantidades relativamente pequeñas de metales que formen carburos mas rapidamente que el cromo (Ti, Ta o Cb), formando asi sus propios carburos y evitando la carburación de cromo.

Una solución generalizada consiste en descarburizar el acero, con lo que el porcentaje de carbono pasa a estar por debajo de 0,03%, lo que limita la formación de carburos de cromo: estos materiales se indican con las letras "L" (de baja emisión de carbono).

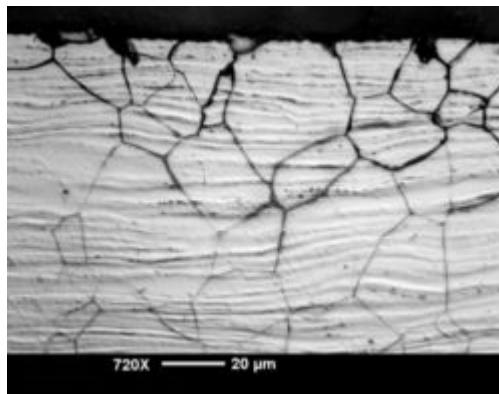


Fig. 5.32.- Corrosión intergranular en una placa de acero austenítico.

Es evidente, por lo tanto, el motivo de la elección de la temperatura de experimentación no supere los 500 ° C durante todo el tratamiento de las muestras.

APÉNDICE A: MONITOREO DE LA CORROSIÓN EN TIEMPO REAL

Las técnicas tradicionalmente empleadas para el monitoreo de la corrosión son:

- 1. Pérdida de masa:** Evalúa, a través de cupones de metal insertados en el proceso, la pérdida de masa luego de un tiempo de insertados éstos en el proceso, estimando así las velocidades de corrosión en milésimas de pulg. / año.
- 2. Medida de resistencia:** Similar al cupón. En este caso se evalúa, mediante la medida del incremento, la resistencia del material que es corroído.
- 3. Resistencia de polarización:** Mide la inhibición del proceso de corrosión. Esta medida es inversamente proporcional a la corriente de corrosión.
- 4. Emisión acústica:** Diferentes tipos de corrosión emiten sonidos diferentes, estos sonidos son grabados y dan información acerca de la ocurrencia de un proceso de corrosión.
- 5. Exámenes ultrasónicos:** Permite evaluar los espesores remanentes de las paredes de los recipientes y/o tuberías de proceso, basado en el tiempo que tarda una onda acústica (no audible) en viajar y retornar, a través de las paredes del tanque y/o tuberías de proceso.

Los tipos de corrosión son:

- 1. Corrosión generalizada:** Este tipo de corrosión ocurre a la misma velocidad a través de la superficie de material, que es expuesto a un ambiente corrosivo.
- 2. Corrosión Localizada (Pitting):** Este tipo de corrosión es más localizado, y ocurre sobre la superficie del metal, de manera no uniforme; del 70 a 90% de las fallas ocurren por corrosión de tipo pitting.

La técnica electroquímica, comúnmente referida como la técnica LPR o de Resistencia de Polarización Lineal, es el único método para el monitoreo de la corrosión que permite medir las tasas de corrosión de forma directa, en tiempo real. Aunque está limitado su uso a medios conductivos líquidos, el tiempo de respuesta y la calidad de los datos que aporta esta técnica es claramente superior, donde sea aplicable, frente a todos los otros medios de monitoreo de la corrosión. Cuando un electrodo metálico o de aleación es inmerso en un líquido electrolíticamente conductivo con suficiente poder oxidante, éste se empezará a corroer a través de un fenómeno típico electroquímico. Este proceso involucra dos reacciones simultáneas y complementarias. En la zona anódica, el metal molecular empezará a pasar a través de la superficie sólida hacia la solución adyacente, y de esta forma, deja un excedente de electrones en la superficie metálica. El exceso de electrones fluirá a las zonas cercanas adyacentes, designadas como áreas catódicas, las cuales serán oxidadas por los agentes oxidantes del líquido corrosivo.

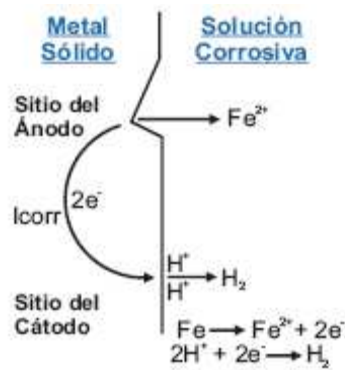


Fig. 5.35.- Esquema de corrosión de un metal en una solución ácida

La corriente de corrosión (I_{corr}), generada del flujo de electrones de la zona anódica a la catódica, puede ser usada para calcular la tasa de corrosión, mediante la aplicación de una versión modificada de la Ley de Faraday.

$$C = ((I_{\text{corr}} \times E) / (A \times D)) \times 128,67$$

Donde:

C = Tasa de corrosión (MPY) (milésimas de pulg por año)

E = Peso equivalente del metal en corrosión (gr)

A = Área del electrodo en corrosión (cm^2)

D = Densidad del metal en corrosión (gr/cm^3)

$I_{\text{corr}} = \Delta I / \Delta E = \text{Const}$

El valor de $\Delta E / \Delta I$ es conocido como RESISTENCIA DE POLARIZACION.

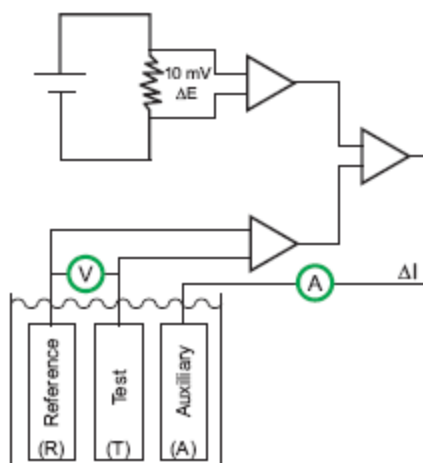


Fig. 5.36.- Ejemplo de esquema para la medición de la velocidad de corrosión.

Para este caso, se utiliza un método de medición mediante un circuito (ver figura 5.36) de tres electrodos, de referencia R, de prueba T (test) y un auxiliar A. La velocidad de corrosión se determina midiendo el flujo de corriente entre T y A. Esta corriente o protege católicamente el electrodo de prueba o acelera anódicamente la velocidad de corrosión dependiendo del flujo de corriente. Esta corriente medida es convertida a una lectura de velocidad de corrosión en (mpy, micraspy, etc.). Además podríamos evaluar la velocidad de corrosión empleando dos técnicas adicionales:

Análisis de distorsión armónica (HDA): Mide la resistencia de la solución corrosiva por aplicación de una baja frecuencia de onda sinusoidal a la corriente de medición. Usando un análisis de armónicos, se determina la resistencia de la solución y se combina con la resistencia de polarización del método LPR y se calcula una velocidad de corrosión más exacta.

Ruido electroquímico (ECN): Evalúa la fluctuación en corriente y voltaje del ruido generado en la interfase metal corroyéndose – solución corrosiva, esta técnica es generalmente usada para detectar corrosión localizada.

APÉNDICE B: MODALIDAD DE EJECUCION DE LAS PRUEVAS DE CORROSIÓN

Las muestras tal cual han sido tratadas han seguido una caracterización electroquímica por medio de curvas de polarización y potencial-tiempo. El equipo utilizado para este tipo de pruebas consiste en una celda electroquímica horizontal con configuración de tres electrodos, un potencióstato, un generador de función, un ordenador conectado a los equipos y por ultimo un filtro de ruido.

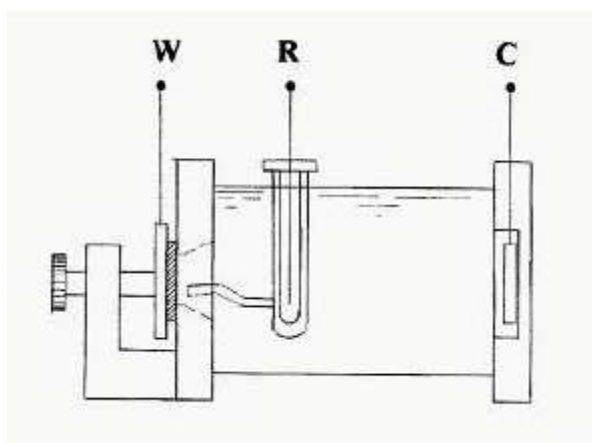


Fig. 5.33.- Esquemática de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de corrosión

La muestra, que constituye el electrodo W (Working), es afectado por la electrólisis en un área de 1cm². El electrodo C (Counter) consta de una red de platino, mientras que el electrodo de referencia R (Reference) es un electrodo Ag/AgCl saturado (*Hanna Instruments*, modelo *HI5311*, ESSE = ESHE -199 mV). El volumen de la celda es de 250ml y la distancia entre W y C es igual a 80mm en ambos extremos los platos están hechos de polipropileno, mientras que el cilindro es

de vidrio Pyrex. El potenciómetro, el generador y la función de filtro utilizados son los modelos 2053, 568 y NR 2000 *Amel Instruments*.



Fig. 5.34.- Potenciómetro y generador *Amel Instruments*.

La conversión analógico-digital de la corriente y tensión se realiza a través de una tarjeta de adquisición de datos *PCL-818TM* conectada a un PC. Los programas para la adquisición y el control de los parametros de la prueba son softwares proporcionados por *Amel Instruments*. Para la ejecución de las curvas de tiempo-potencial y de polarización se ha utilizado el software *Corrassist*. Del estudio de las curvas de polarización se pueden encontrar en una serie de parámetros útiles para la caracterización de la corrosión del material en cuestión, las principales son:

- Potencial de corrosión E_{corr}

El valor de E_{corr} es fácilmente identificable, como el valor de la tensión a la que se ha invertido el signo de la corriente, que pasa desde negativo (cátodo) al positivo (ánodo). La superficie metálica a examinar, comparandola con el electrodo mixto, es tanto más “noble” cuanto mayor sea el valor de E_{corr} . Sin embargo, hay una correspondencia directa entre la nobleza de un material y su resistencia a la corrosión, siendo esta vinculada a la cinética de las reacciones químicas.

- Corriente de corrosión i_{corr}

Extrapolando las rectas de *Tafel* en el entorno del potencial de corrosión es posible calcular la i_{corr} . Teniendo en cuenta que el valor de la corriente de corrosión es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, el cálculo de i_{corr} se ve afectado por una cierta imprecisión inherente en el método con el que se optiene. La evaluación de velocidad de corrosión, en base al valor calculado de i_{corr} , da buenos resultados de precisión cuando la velocidad de corrosión a medir son muy bajas, es decir, en el orden de penetración de fracciones de un milímetro por año. Se necesita especificar la velocidad de corrosión así evaluada y una velocidad de corrosión instantanea, no proporcionando información sobre el comportamiento de la superficie a través del tiempo. Este concepto es especialmente importante en el caso de los recubrimientos metálicos, para lo cual el desarrollo del proceso de corrosión depende en gran medida en cada instante de la integridad del revestimiento.

- Evolución general de la curva

Es interesante, al final de la resistencia a la corrosión en el tiempo, evaluar la presencia de un posible campo de pasividad e identificar los respectivos intervalos de potencial y valores de corriente. Se puede decir en general de todos que, en los patrones de la curva si no hay saltos bruscos de corriente, la superficie es presumiblemente sujeta a un ataque corrosivo de tipo generalizado. Un rápido aumento de corriente en la línea anódica de la curva puede indicar el inicio de picaduras (pitting) o en el caso de los revestimientos, el desprendimiento del recubrimiento propio.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

El principal objetivo de este trabajo de tesis fue poner a prueba las posibilidades y desarrollar un proceso de tratamiento de revestimientos dúplex en muestras de acero inoxidable AISI 316. El acero inoxidable AISI 316 es acero comercial que se utiliza ampliamente en la industria por sus excelentes características de resistencia. Cabe señalar, sin embargo, que este acero tiene poco beneficio cuando se utiliza para la construcción de partes que trabajan en contacto, de hecho, la vida de estos objetos está limitada por el desgaste de las zonas afectadas por el roce.

Esta tesis es parte de una investigación que comenzó hace unos años y ha visto el desarrollo de un sistema de modificación y de deposición en un único dispositivo que permite la realización de los dos procesos sin interrumpir el vacío. En anteriores trabajos se ha llevado a cabo investigaciones de ensayos diseñados principalmente para desarrollar el sistema. El final ideal es aquella en la que la capa de acero de nitruración contiene fase S de austenita sobresaturada (véase la sección sobre nitruración aceros inoxidable), fase metaestable que garantiza la dureza y resistencia a la corrosión, pero tiene el inconveniente de que se descompone a temperaturas por encima de 450 ° C favoreciendo la precipitación de nitruros de cromo (esto podría aumentar la dureza del sustrato, pero disminuye la resistencia a la corrosión).

Anteriormente a este trabajo se ha identificado un conjunto de parámetros de procesos de particular interés en relación a la eficacia de obtener en un corto período de tiempo y baja temperatura una capa lo suficientemente gruesa de austenita sobresaturada (fase S) capaz de proporcionar una mayor dureza y una posterior capa de TiN. Con estos datos, el objetivo principal de este trabajo de tesis fue verificar la posibilidad de obtener un doble sistema de dos capas de nitruro, un primer tratamiento en el sustrato de acero AISI 316 y luego nitrurando una capa de titanio metálico obtenido por evaporación térmica para obtener el TiN. Todo ello para garantizar la estabilidad de la fase S, siempre a temperaturas inferiores a 500 ° C.

6.1 .- DEPOSICIONES REALIZADAS Y MUESTRAS OPTENIDAS

Salvo que se indique otra cosa, todas las deposiciones se realizaron después de dos lavados en la cámara de proceso con gas inerte (vaciado a 10×10^{-2} mbar seguido por la liberación de nitrógeno hasta 50-75 mbar), para diluir los contaminantes presentes y, a continuación, tener durante proceso de tratamiento presiones parciales de oxígeno por debajo de 10×10^{-10} mbar. El uso del obturador durante el precalentamiento y la fusión de la carga, se hace indispensable para evitar que los contaminantes en la superficie de la carga sean depositados sobre el sustrato.

Los parámetros eléctricos de tensión de alimentación del haz de electrones son iguales a 4,5 - 4,6 kV (tensión de e-Vap y fuente de alimentación). La apertura de la cámara de proceso se realiza para la separación de muestras tratadas e inmediatamente después se retorna a los valores de presión con nitrógeno. De este modo se limita la entrada de contaminantes en la habitación (especialmente el vapor de agua), cuando todavía son las presiones muy bajas. La presión en la deposición está comprendida entre el intervalo 1×10^{-5} / 6×10^{-6} mbar, índice de vacío apropiado para garantizar un bajo nivel de contaminación de la película y un buen camino libre entre la fuente y el sustrato .

Todas las demás condiciones del proceso han sido oportunas variaciones específicas. En el cuadro 6.2. se muestran de manera global los parámetros que separan a los distintos depósitos. Dos muestras se refieren sólo al tratamiento de

nitruración del sustrato (2), y la deposición de PVD (6), respectivamente, las demás muestras se diferencian en la etapa de la nitruración del sustrato (30 o 90 minutos) y la duración de la nitruración del recubrimiento (60, 90 o 180 minutos), finalmente para la muestra 5 y 6 se utilizó como material evaporación la aleación Ti6Al4V. Los parámetros han sido elegidos en función de los ensayos anteriores realizados en precedentes tesis.

Campioni	Sequenza del processo	Intensità e-beam(mA)	Durata N2 sustrato (min)	Durata PVD(min)	Durata N2 rivestimento (min)	Pressione di deposizione (mbar)
1	N2 sustrato + PVD + N2 rivestimento	120-140	30	10+9	60	8*10 ⁻⁵
2	N2 sustrato	-	90	-	-	-
3	N2 sustrato + PVD + N2 rivestimento	150	90	15	90	2*10 ⁻⁵
4	N2 sustrato + PVD + N2 rivestimento	150	90	15	180	2*10 ⁻⁵
5	N2 sustrato + PVD + N2 rivestimento	150	90	15	90	2*10 ⁻⁵
6	PVD	150	-	15	-	1*10 ⁻⁵
7	N2 sustrato + PVD + N2 rivestimento	150	30	15	60	1*10 ⁻⁵

Tabla 6.1.- Parámetros del proceso de producción de cada una de las muestras del ensayo

La primera fase consistió en el tratamiento de un proceso de pulverización para la limpieza y la activación de la superficie, utilizando una mezcla de gases de Ar y H₂ en la proporción de 200/10, respectivamente. Los parámetros para la limpieza del sustrato son los siguientes:

Campioni	Durata sputtering (min)	I (mA)	V (kV)	Pressione (mbar)
Campione 1	10	60	600	1-5
Campione 2	12	50	800	1-5
Campione 3	15	30	700	2-8
Campione 4	15	50	500	2-8
Campione 5	10	45	700	2-8
Campione 6	11	70	600	2-8
Campione 7	10	50-60	700-800	1-5

Tabla 6.2.- Parámetros de la pulverización.

6.2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La serie de muestras se obtuvieron a partir de barras cilíndricas de acero AISI 316 con un diámetro de 65mm que estaban trabajados en el torno hasta obtener discos con un diámetro de 55mm, con espesor 5mm y 10mm en la parte posterior con un área central (diámetro 20mm) y rosca interna para su fijación. Estas muestras fueron sometidas a los trabajos de pulido a espejo por esmerilado mediante practicas ya descritas en el Capítulo 5.

Antes de utilizar las muestras y el porta-muestras, estos han sido lavados con acetona en un baño de ultrasonidos durante unos 10 minutos.

6.3.- DESCRIPCIÓN DE LA FASE EXPERIMENTAL

El procedimiento adoptado prevé una primera fase de limpieza de la cámara de deposición diluyendo el aire con el nitrógeno. La cámara inicia el vacío hasta una presión de 10^{-2} mbar, sucesivamente se hace fluir en el interior de la cámara el gas inerte hasta alcanzar la presión de 50 mbar y luego se reinicia el vacío de nuevo. Esta operación diluye el oxígeno y favorece la desgasificación del oxígeno adsorbido por la superficie interna de la cámara, teniendo carácter de limpieza. El lavado se repite dos o tres veces para acelerar el vacío del dispositivo. Al llegar a la presión de 10^{-3} mbar se puede iniciar el tratamiento. Lo siguiente sería una limpieza por pulverización de las muestras utilizando una relación de mezcla 200Ar-10H₂ con unas presiones que oscilan entre 1 y 8 mbar, dependiendo de la estabilidad de la carga.

Una vez realizada la pulverización se modifica la atmósfera presente en la cámara cerrando el flujo de Ar y dejando entrar N₂ para formar una relación de mezcla 200N₂-10H₂ y se activa el plasma necesario para la nitruración. El plasma se estabiliza a la presión comprendida entre 5 y 8 mbar. Pasado el tiempo necesario para la nitruración del sustrato se retorna la cámara al vacío con presiones de hasta 10^{-4} / 10^{-5} mbar con el fin de poder encender el haz de electrones y depositar el titanio en el sustrato. Luego dejamos fluir de nuevo en una relación de mezcla 200N₂-10H₂ y se reanuda el plasma para la nitruración de la película de titanio a presiones comprendidas entre 5 y 8 mbar.

Durante todo el proceso se registra el valor de temperatura, obtenida por la transformación en °C de la lectura en milivoltios que realiza un termopar de tipo K insertado a 1 mm de la superficie tratada a través de un pasante de corriente que posee el porta-muestras. Fijando las tensiones necesarias para la polarización del porta-muestras, que puede llegar incluso a decenas de kV, el multímetro utilizado para la lectura viene conectado directamente a este filamento/pasante que traspasa al porta-muestras.

Para la conversión $mV \rightarrow ^\circ C$ se ha utilizado el polinomio indicado en la normativa, que para nuestro caso resulta plenamente satisfactoria la aproximación.

$$1^\circ C \leftrightarrow 41 \times 10^{-3} mV$$

Después de cada tratamiento, la cámara se coloca en alto vacío y una vez que se ha enfriado se procede a la apertura previa para su preparación e inmersión del gas inerte. Cada una de las muestras fue extraída y pesada para el primer objeto de análisis difractométrico. Lamentablemente, durante el argumento de este análisis se presentaron problemas de sustitución de componentes esenciales que han dificultado su uso. Sólo unas pocas muestras fueron sometidas a este análisis, que sólo serán competitivas después de la redacción de este trabajo y para su uso en futuros trabajos.

Después de las etapas de pesaje y análisis de rayos X, se realizan ahora los análisis de la morfología y propiedades mecánicas de la capa de nitruros. Para ello es necesario el estudio de las secciones de las muestras nitruradas. Cada muestra ha sido cortada oportunamente utilizando una micro-tronzadora, adecuada a trabajos de laboratorio. Estas secciones fueron realizadas a lo largo de un plano perpendicular a la superficie y agrupadas de dos en dos en resinas termo-endurecibles, sometidas a esmerilado para obtener una superficie a espejo con diamantes en suspensión hasta el tamaño de partícula de $3\mu\text{m}$.



Figura 6.1.- Materiales para englobamiento



Fig. 6.2.- muestra englobada

A este punto ha sido practicado sobre la parte de la superficie pulida un ataque metalográfico, con el fin de resaltar la morfología de los materiales. La solución química utilizada (glicerina) es el siguiente:

- 15 ml de HCl (ácido clorhídrico)
- 10 ml de HNO₃ (ácido nítrico)
- 10 ml de C₂H₄O₂ (ácido acético)

- 2-5 gotas de $C_3H_8O_3$ (glicerol)

La imagen siguiente muestra, a título de ejemplo, la zona de la superficie que ha sufrido el ataque metalográfico.

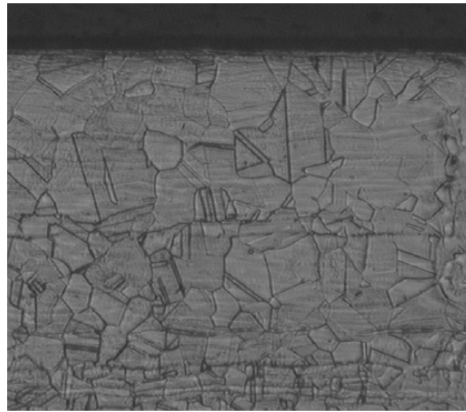


Figura 6.3.- Micrografía ejemplo de un ataque químico

Después de realizar estas pruebas se hacen las mediciones de dureza con el microscopio óptico equipado con penetrador diamantado. Para cada ensayo han sido realizadas medidas con cargas de 15 gr., 25 gr. y 50 gr. con una duración de penetración de 15 segundos cada una. Para las muestras se realizaron dos tipos diferentes de corte, uno ortogonal ya mencionado y otro con un cierto ángulo, que nos permite aumentar el espesor del estrato a estudiar con una mayor claridad y control de las mediciones.

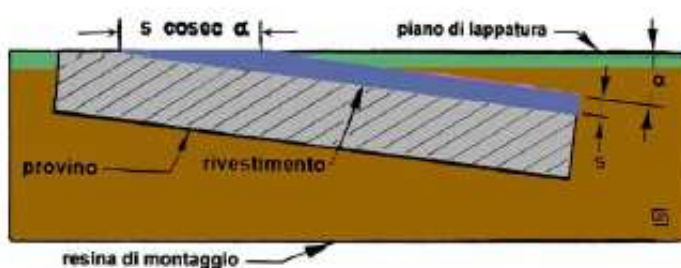


Figura 6.4.- Diagrama explicativo para el corte en ángulo realizado sobre las muestras.

El ángulo obtenido por de inclinación de la muestra antes de englobarlo en resina, se puede conocer a través de la utilización de simples fórmulas trigonométricas una vez medida la profundidad de la película ya sea en las fotos del corte ortogonal, ya sea en las fotos del corte inclinado. Las primeras imágenes se obtienen con el SEM, mientras que las segundas (las inclinadas) se obtuvieron con el microscopio óptico por su mayor longitud y mejor apreciación con este instrumento. Todas las imágenes fueron posteriormente procesadas y medidas con photoshop, gracias a una retícula y los aumentos realizados en el microscopio óptico y en el caso del SEM se utilizaron las escalas que incorporan sus diapositivas. Una vez conocidas estas dos medidas pueden calcularse los ángulos de corte.

Distanza ortho	Distanza incl.	angle (rad)	angle (deg)	Campione
2,3367	117,3000	0,0199	1,1414	1
15,1100	400,0000	0,0378	2,1649	2
3,0867	103,5000	0,0298	1,7090	3
2,6450	150,6000	0,0176	1,0063	4
3,5700	300,6000	0,0119	0,6805	5
2,9275	235,3000	0,0124	0,7129	6
3,7650	285,1000	0,0132	0,7567	7

Tabla 6.3.- Datos obtenidos de los ángulos de cada muestra.

Con estos valores y las medidas de la penetración se han hecho las graficas para conocer la relación entre la dureza y la profundidad y como estas van variando en relación con la película evaporada, la fase S y la matriz. Una vez terminado este análisis, ha sido aplicado el estudio de diferentes muestras mediante el análisis morfológico permitiéndonos caracterizar la estructura.

El análisis en el SEM (*Scanning Electron Microscopy*) o microscopio electrónico de barrido nos dará la composición de los elementos en diferentes lugares de la muestra, este análisis de carácter electrónico nos lo proporciona un programa del mismo microscopio que se llama INCA. Además, este microscopio puede facilitar imágenes de resolución entre 3 y 20nm, mucho más cercanas que el microscopio óptico.

Todas las muestras antes de ser sumergidas en soluciones agresivas se han limpiado durante 10 minutos en baño de ultrasonidos utilizando acetona como disolvente.

Todas las curvas de polarización fueron precedidas por un largo período de demora, de manera que se produjera una estabilización del potencial de corrosión. El período de demora (aproximadamente 24 horas) se ha elegido a fin de obtener la mejor reproducción posible de los ensayos.

Durante este período se registraron las curvas de “potencial / tiempo de libre corrosión”. En las Curvas “potencial / tiempo libre corrosión” es posible obtener una idea cualitativa de la tendencia a la degradación de la superficie de un material. En forma cualitativa, pero no totalmente exhaustiva, se puede afirmar que cuando el potencial aumenta cuando el material tiende a ser pasivo, mientras que cuando disminuye es al contrario. Para la segunda fase, que representa la prueba de corrosión, se han utilizado los valores de “scan-rate” (velocidad de exploración) para una posible subida de potencia igual a 0,3 mV / s, de forma que tenemos condiciones

casi estáticas para su ejecución. La exploración se realizó para todas las pruebas, desde -600 a +1000 mV.

Debajo de cada muestra se presenta por separado una descripción que resume los parámetros experimentales de producción y las características obtenidas por la caracterización. En particular, para cada muestra se indica, en su caso:

- Peso antes y después del tratamiento.
- Parámetros para cada etapa del proceso:
 - Composición y flujo de gas en atmósfera.
 - Temperatura.
 - Parámetros eléctricos.
 - Duración.
- Para algunas muestras se dispone de espectro XRD analizado con MAUD.
- Morfología y análisis microscópico óptico: Aquí veremos una primera aproximación a la estructura de la muestra, como es su morfología después del tratamiento y ver que éxito ha tenido después de los tratamientos.
- Morfología y análisis de microscopía electrónica (SEM): Esta punto sirve como complemento a lo anterior, y para adoptar una visión más global de la muestra, con un análisis mucho más profundo de él.
- Resultados de las pruebas de dureza.

- Resultados de los perfiles de dureza: Los gráficos nos ayudaran a comprender mejor cómo cambian las durezas de cada muestra con la profundidad, y la influencia del tratamiento.
- Corrosión: Un primer paso para entender como son las reacciones de los campeonos tratados a corrosión mediante sus graficas.

6.3.1.- MUESTRA 1

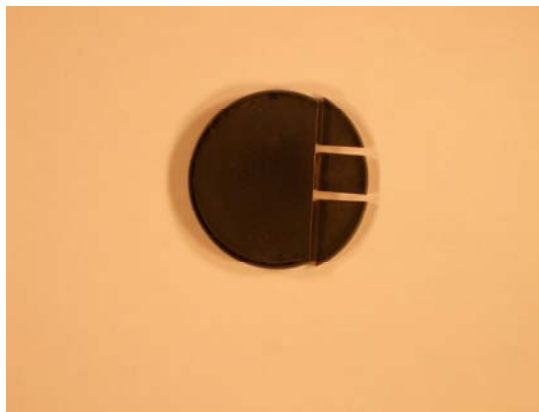


Figura 6.5.- Imagen de la muestra 1.

- Medida de peso.

Peso	
Iniziale	82,6624
Finale	82,6814
Differenza	0,0190

Tabla 6.4.- Medida de los pesos de la muestra 1, antes y después del tratamiento

• Parámetros del proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
1	200 - 10	13,6 - 345	60	600	10

Tablao 6.5.- Pulverización de la muestra 1

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,8 - 409,8	50/60	600	30

Tabla 6.6.- Nitruración del sustrato de la muestra 1

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
8*10-6	4,4 - 110	3,3 - 82,5	120-140	4,71	19

Tabla 6.7.- Evaporación de la muestra 1

Nitrurazione rivestimento					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,0 - 390,2	50-60	600	60

Tabla 6.8.- Nitruración del revestimiento de la muestra 1

Distancia Muestras-Crisol: 80 mm

Distancia Muestra-Obturador: 5 mm

- Espectro XRD analizado con MAUD

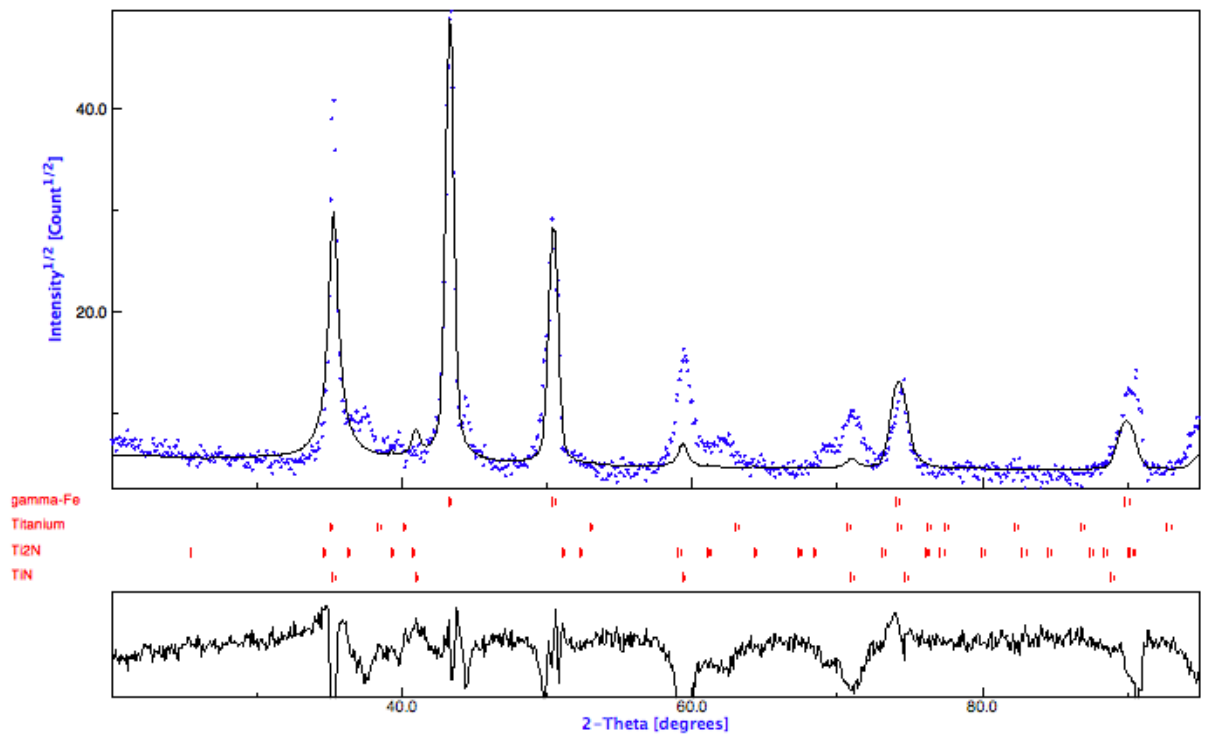


Figura 6.6.- Difractometría con software MAUD muestra 1.

Aquí están presentes todas las fases previstas: austenita, titanio, nitruro épsilon (tetragonal) y nitruro delta (cúbicos) Todas las fases de superficie presentan además una importante textura indicando la crecida con dirección preferencial en el plano (1 1 1) de los granos de la película.

- Morfología y análisis al microscopio óptico

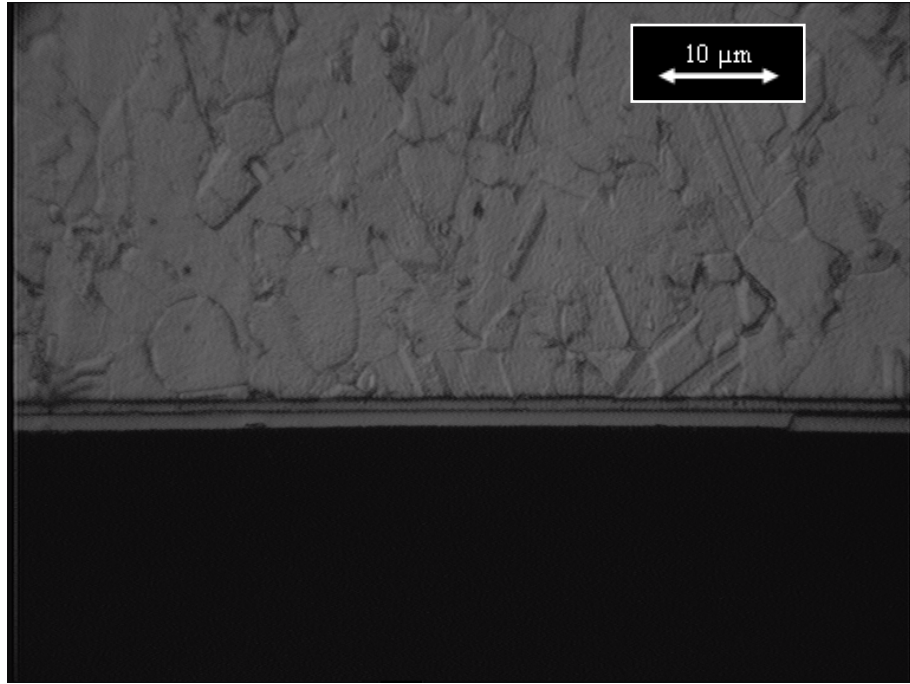


Figura 6.7.- Micrografía de la sección de la muestra 1. Aumento de 1000x

La muestra 1 se caracteriza por la presencia de una fase S, de espesor reducido en comparación con el espesor de la película. El ataque químico revela la estructura a granos del sustrato.

- Morfología y pruebas microscopio electrónico (SEM)

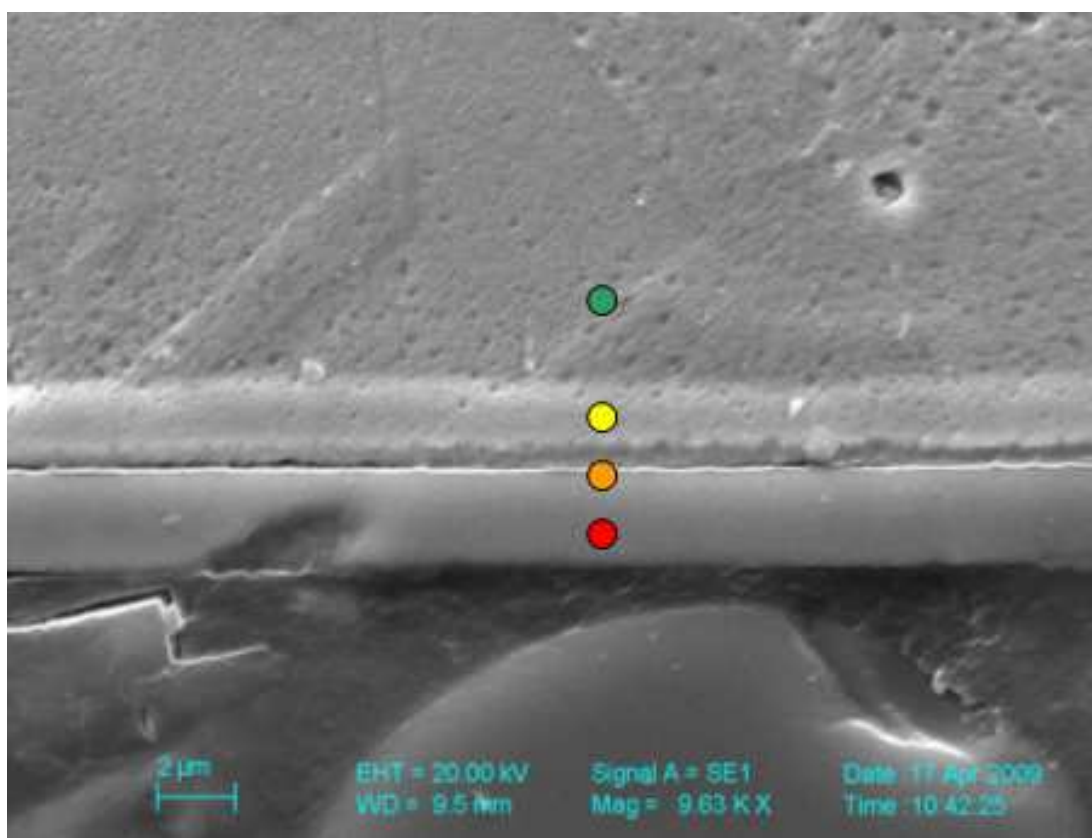


Fig. 6.8.- Imagen del SEM para la muestra 1.

Zona analizzata	Simbolo	%Si	%Ti	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	%Totale
Bulk	●	0,88		17,05	1,65	68,03	10,40	2,00	100,00
Fase s	●			17,91	2,20	68,75	9,35	1,80	100,00
Interfase	●	1,23	46,54	12,08	1,08	35,45	3,63		100,00
Film Ti	●		96,06	0,95		2,99			100,00

Tabla 6.9.- Composición en peso de la muestra 1

Se nota bastante bien la presencia de una doble capa, de película y difusión, de un espesor aproximado de 2,5 / 2,0 μm respectivamente. El relativo bajo espesor de la zona nitrurada está asociado con bajos valores de dureza que nos indica una solubilización parcial del nitrógeno en la matriz. Esto es debido a la inestabilidad de la carga eléctrica durante la fase de tratamiento. Con el objetivo de estabilizar la descarga se procede a un aumento de la distancia entre el ánodo y el cátodo utilizando una oportuna brida de 10 mm de espesor, a partir de la muestra 2.

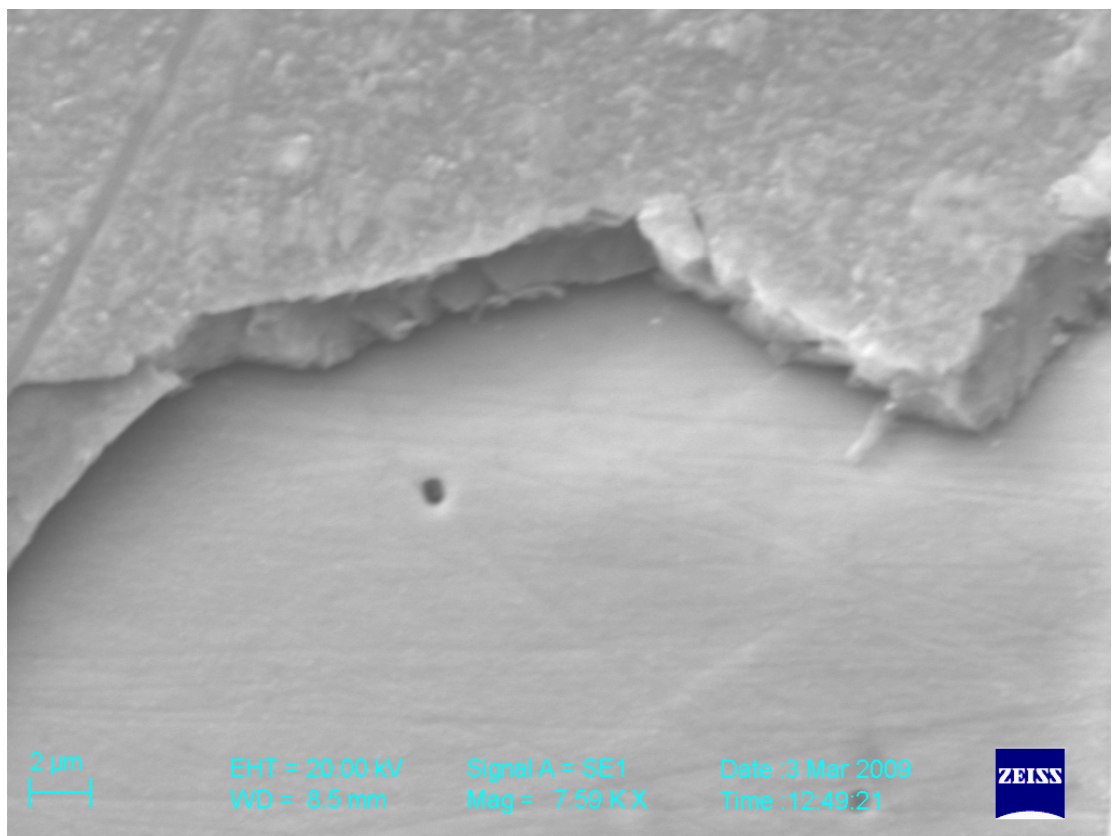


Figura 6.9.- Micrografía de la superficie que evidencia la estructura de la película debido a una eliminación parcial.

- Listado de pruebas de dureza superficial

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	785,63	730,53	470,98
Dev st. dur HK	30,43	34,69	18,64
dev stan media HK	8,78	10,01	5,38
Media delle impronte	16,49	22,08	38,89
dev st impronte	0,32	0,53	0,79
<i>durezza media impr</i>	<i>784,29</i>	<i>728,90</i>	<i>470,14</i>
sigma media imp	0,09	0,15	0,23
1 sigma HK imp	8,72	10,11	5,54
3 sigma HK imp	26,17	30,32	16,62

Tabla 6.10.- Análisis estadístico de la dureza de la superficie de la muestra.

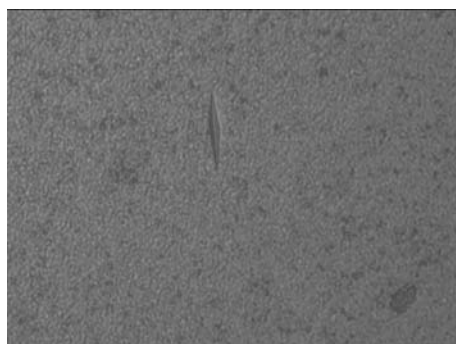


Figura 6.10.- Impronta 15gr



Figura 6.11.- Impronta 25gr

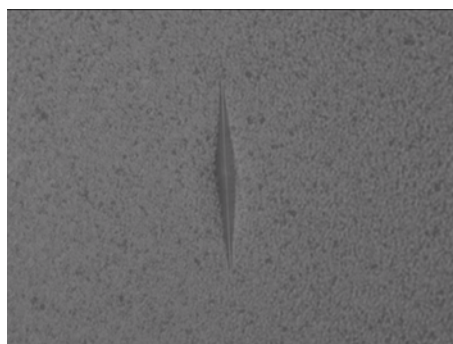


Figura 6.12.- Impronta 50gr

- Resultados de los perfiles de dureza.

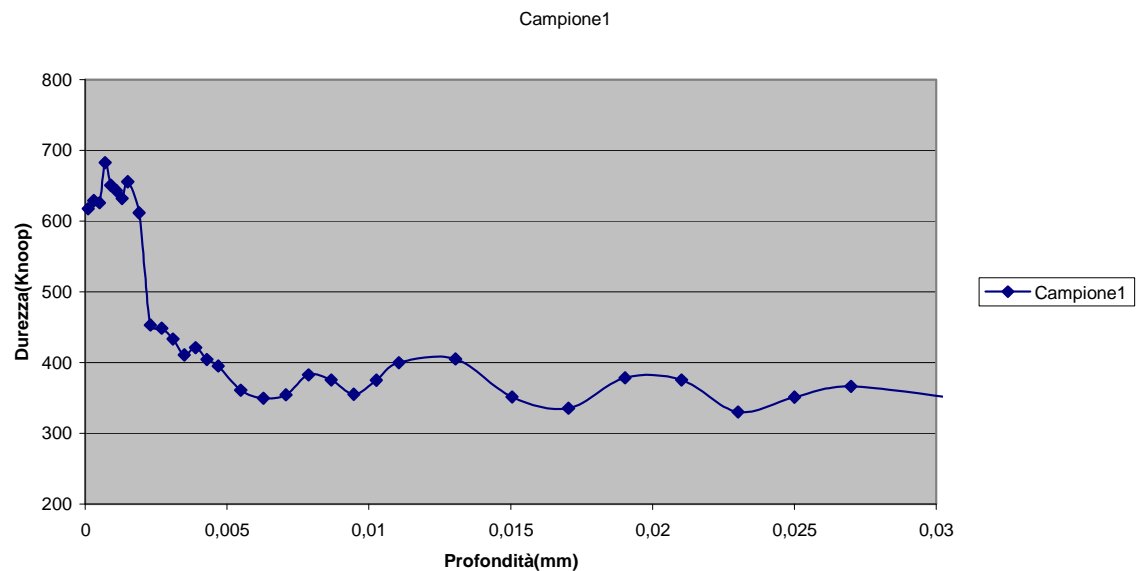


Fig. 6.13.- Relación entre la dureza y la profundidad de la muestra 1.

Desde el punto de vista de una caracterización mecánica esta muestra se distingue de tener un valor máximo de relativa baja dureza y un espesor de fase S que no alcanza 3 μm .

En las micrografías siguientes, son evidentes las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Muestran de modo muy apreciable la estructura obtenida durante la nitruración.

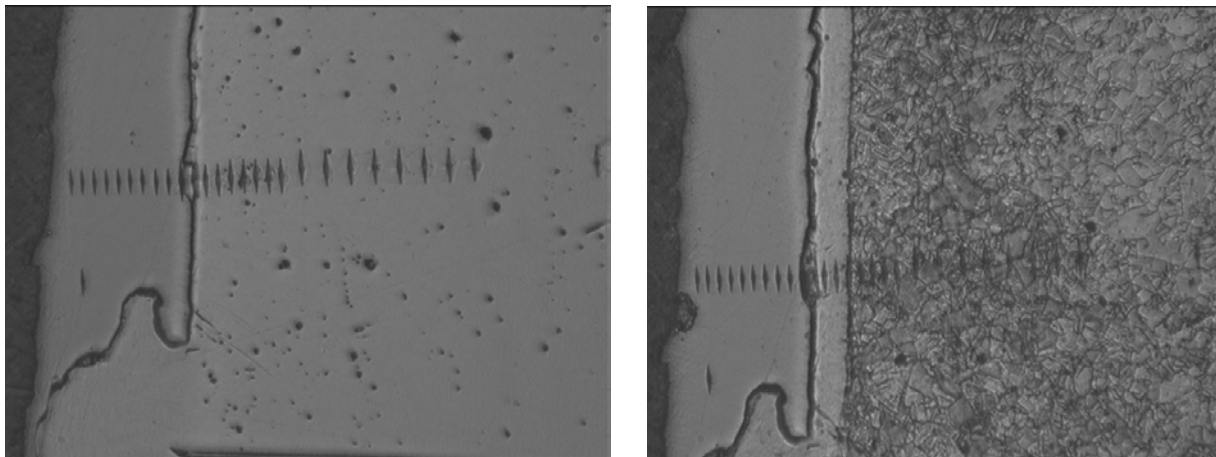


Figura 6.14.- Impronta antes (izquierda) y después (derecha) de los ataques químicos, 25gr.

- Corrosión

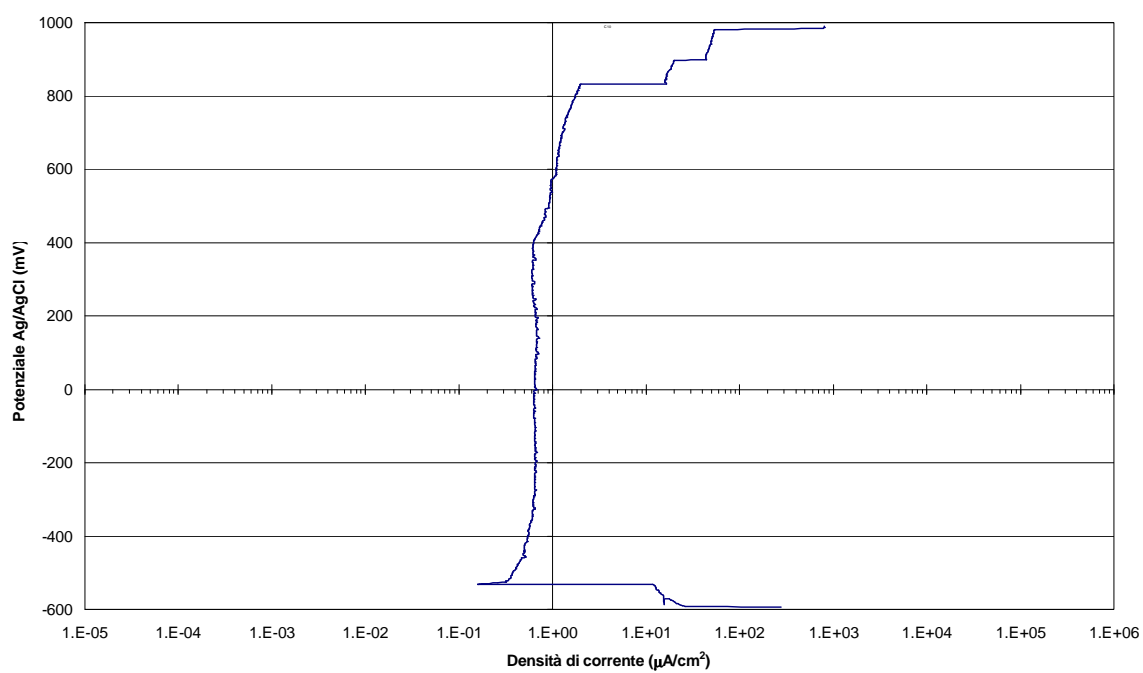


Fig. 6.15.- Gráfico de corrosión de la muestra 1.

Cualitativamente, el comportamiento de esta muestra es de tipo activo pasivo con un campo de pasividad extremadamente amplio. Aunque el análisis visual de la muestra, después de la prueba, testimonia la buena resistencia a corrosión.

6.3.2.- MUESTRA 2



Fig. 6.16.- Imagen de la muestra 2.

- Medida del peso de la muestra 2.

Peso	
Iniziale	78,7537
Finale	78,78
Differenza	0,0263

Tabla 6.10.- Medida del peso de la muestra 2 antes y después del tratamiento.

• Parámetros de proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
1	200 - 10	13,8 - 336,6	50	800	12

Tabla 6.11.- Parámetros de la pulverización de la muestra 2

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,2 - 395,1	60	500	90

Tabla 6.12.- Parámetros de nitruración del sustrato de la muestra 2

Distancia Muestras-Crisol: 90 mm

Distancia Muestra-Obturador: 15 mm

• Espectro XRD analizado con MAUD

La fase predominante es la fase S, tal como se describe en la literatura y se describe en términos de austenita sobresaturada en N. En el espectro se muestran las posiciones de los picos de la fase gamma del sustrato (según lo determinado por el

espectro de la muestra) y una fase cúbica centrada en las caras similar a la misma que resulta por la presencia de nitrógeno intersticial. De hecho, la descripción cristalográfica de la fase S sigue siendo ampliamente debatida y como resultado de un análisis más detallado el espectro parece compuesto de la presencia de más fases cúbicas con diversas composiciones de N y con marcada orientación preferencial.

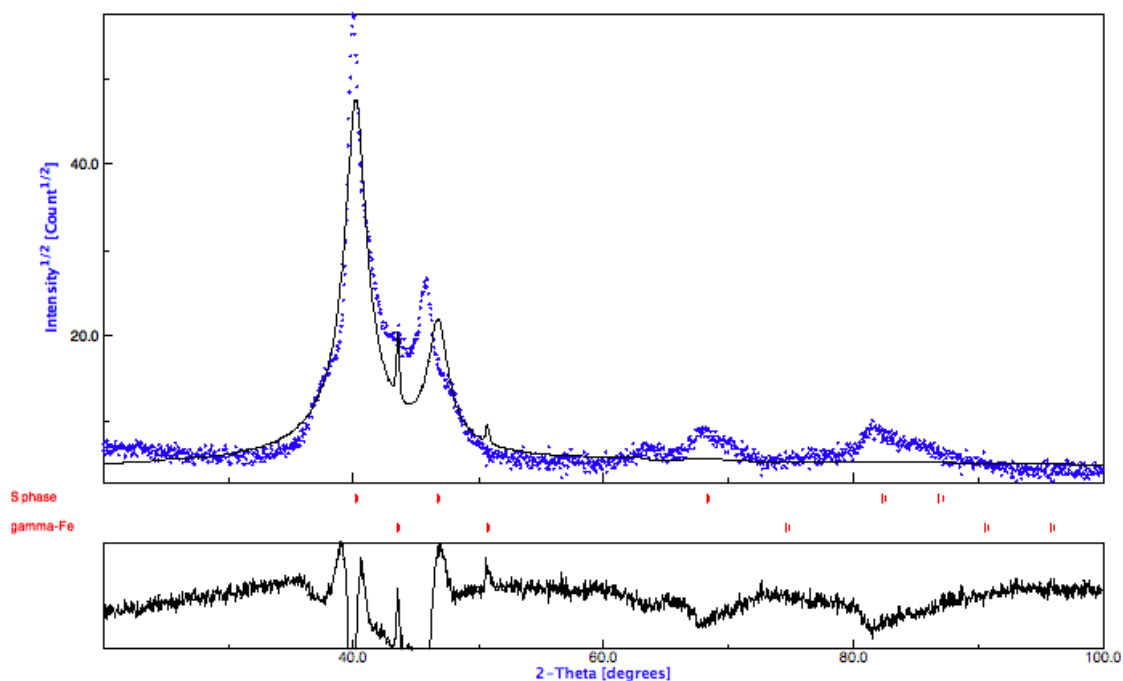


Fig. 6.17.- Difractometría del software MAUD para la muestra 2.

- Morfología y análisis al microscopio óptico

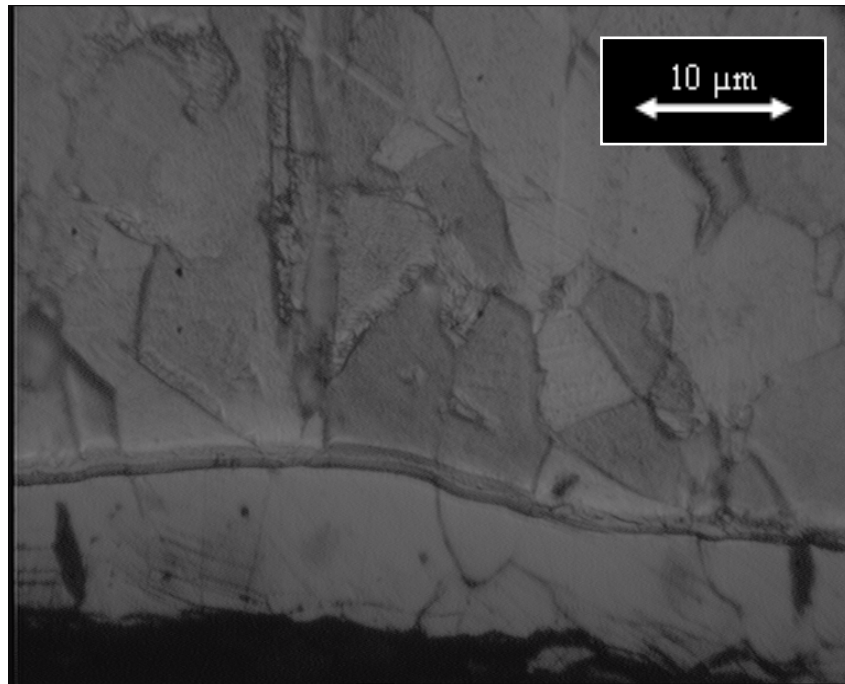


Fig. 6.18.- Micrografía de la sección de la muestra 2. Aumento de 1000x

La muestra 2 se caracteriza por la presencia de la fase S de gran espesor, teniendo en cuenta los parámetros del proceso, está distribuida de manera uniforme en toda la superficie. La interfaz con la matriz parece clara y son visibles los grados de relación entre los granos de la matriz y la fase S. En algunas zonas el ataque químico revela la aparición de precipitados de nitruro de cromo (áreas oscuras en la micrografía)

- Morfología y análisis al microscopio electrónico (SEM).

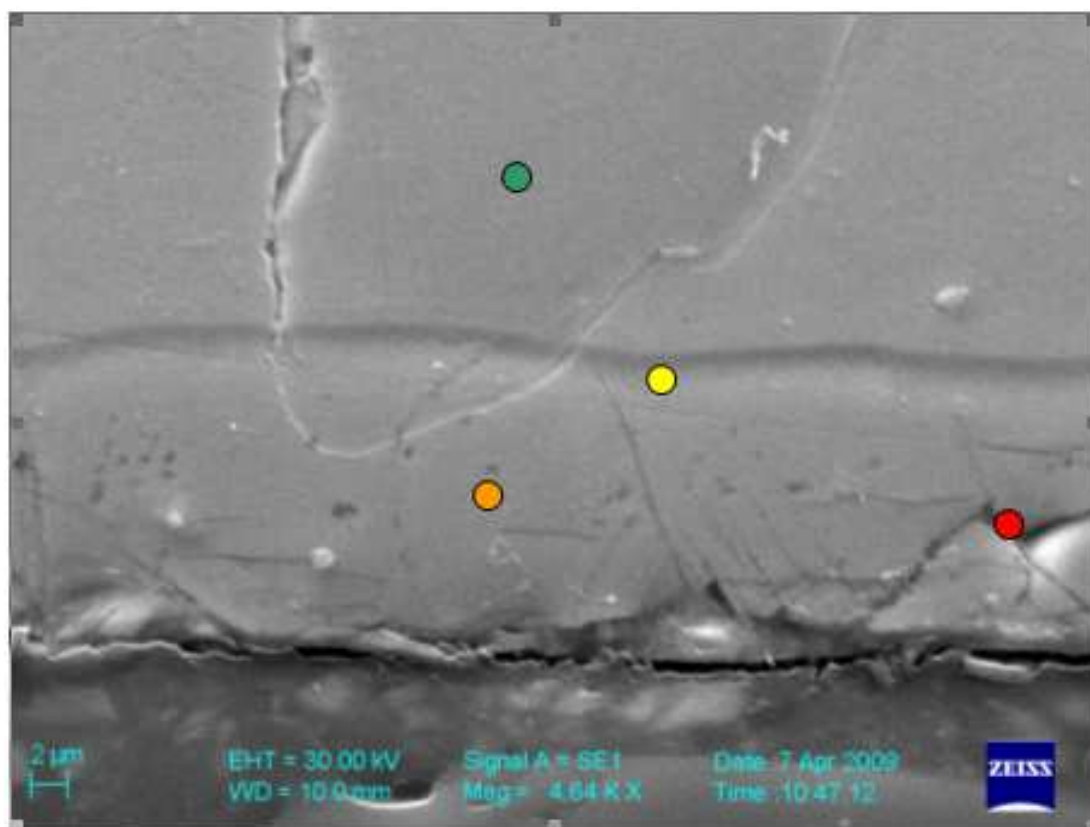


Fig. 6.19.- Imagen de la muestra 2 con el SEM.

Zona analizada	Símbolo	%N	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	%Totale
Bulk	●		0,75	17,05	1,63	69,34	9,17	2,06	100,00
Fase s1	●	6,37	1,82	22,77	1,96	54,96	8,39	3,73	100,00
Fase s2	●	8,84	0,75	17,05	1,63	60,50	9,17	2,06	100,00
Nitruri	●	4,00	1,79	40,78	2,11	41,20	3,15	6,96	100,00

Tabla. 6.13.- Composición en peso de la muestra 2.

En esta imagen (micrografía SEM) se nota la línea de la interfaz entre las fases y la continuidad de grano entre las dos fases. El análisis EDS confirma el alto contenido de nitrógeno en la fase S y la presencia de algunos precipitados mezcla de hierro y cromo. Resultan visibles incluso planos de desplazamiento y de geminación en la matriz debido a la fuerte expansión de la austenita. Estas características están recogidas del análisis de la zona más externa del estrato de difusión realizada en la muestra englobada oblicuamente como se muestra en la Micrografía posterior.

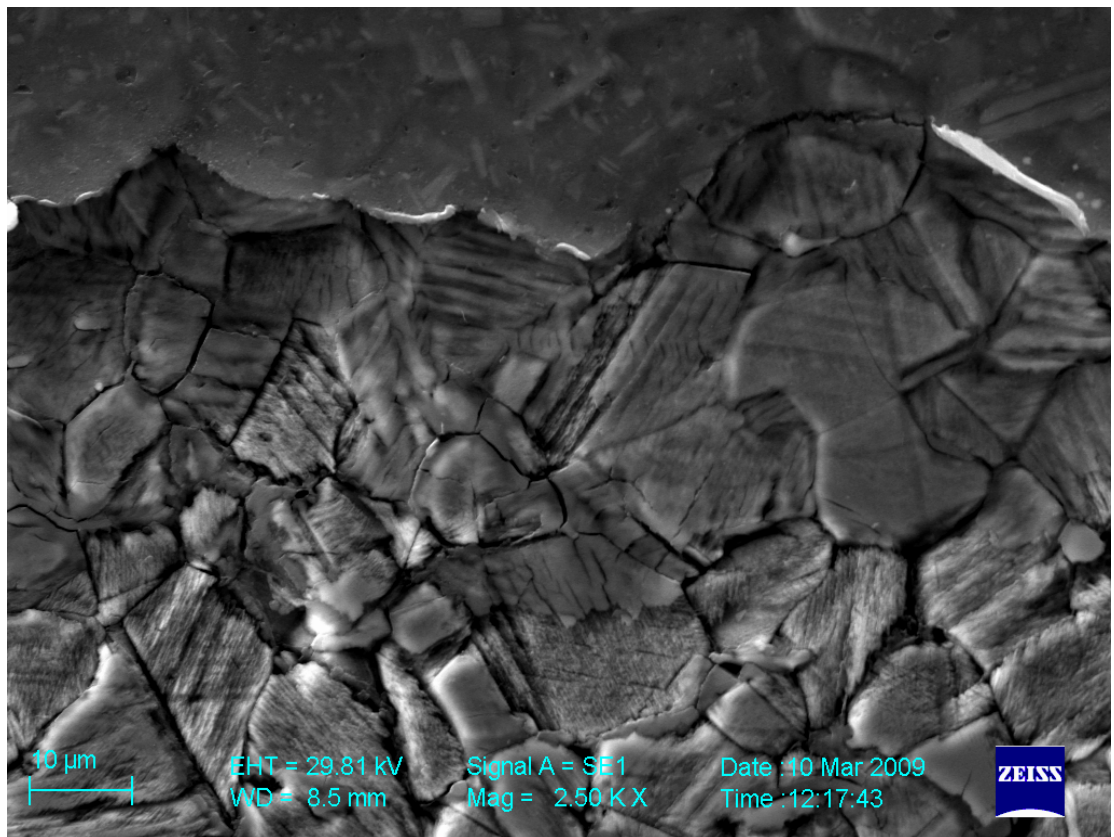


Fig. 6.20.- Micrografía del SEM que muestra el estrato superficial de la fase S.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	1797,71	1424,95	1240,09
Dev st. dur HK	158,50	114,59	120,28
dev stan media HK	36,36	24,43	25,64
Media delle impronte	10,92	15,84	24,03
dev st impronte	0,50	0,63	1,23
<i>durezza media impr</i>	<i>1787,02</i>	<i>1417,51</i>	<i>1231,27</i>
sigma media imp	0,11	0,13	0,26
1 sigma HK imp	37,51	23,95	26,89
3 sigma HK imp	112,54	71,86	80,66

Tabla 6.14.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra

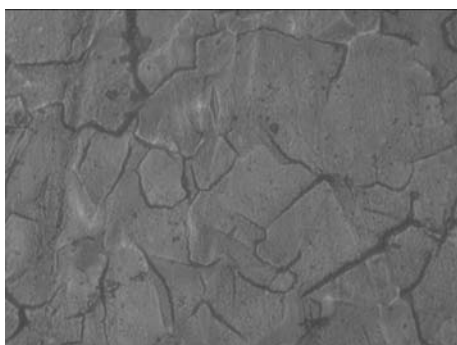


Fig. 6.21.- Impronta 15gr.

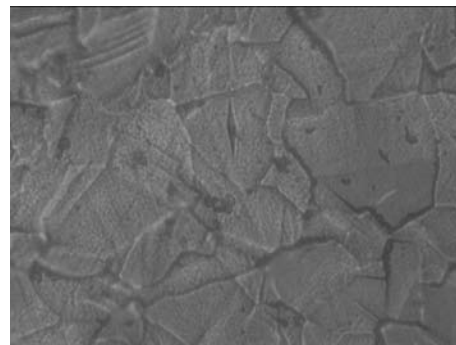


Fig. 6.22.- Impronta 25gr.

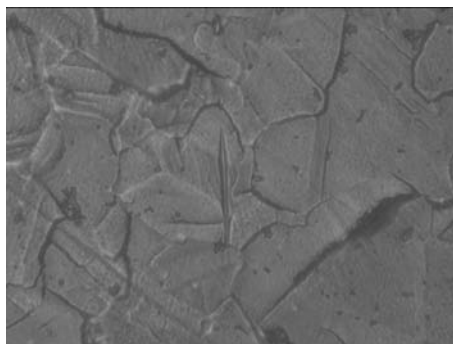


Fig. 6.23.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza

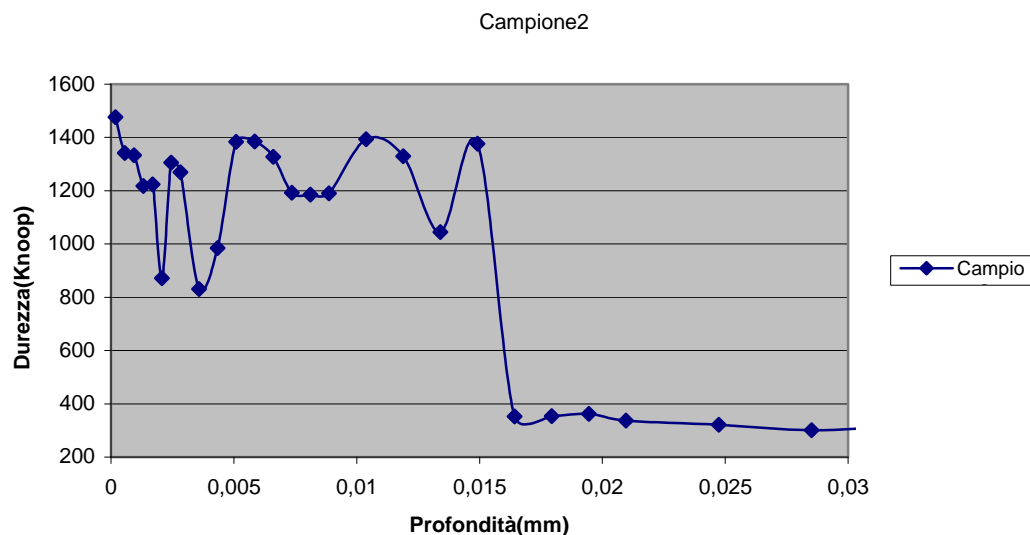


Fig. 6.24.- Relación entre la dureza y la profundidad de la muestra 2.

Desde una caracterización mecánica esta muestra se distingue por tener un valor de máxima dureza relativamente alto y un considerable espesor de la fase S que alcanza 15 μ m. Estos valores comparados con las muestras obtenidas en pruebas similares, testimonian la particular eficacia del tratamiento de nitruración con los parámetros elegidos. De hecho, a igualdad de temperatura se han obtenido valores similares de dureza para muestras de tratamiento doble.

En las micrografías siguientes se muestran las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Se aprecia también la estructura obtenida durante la nitruración y la extensión de la capa endurecida.

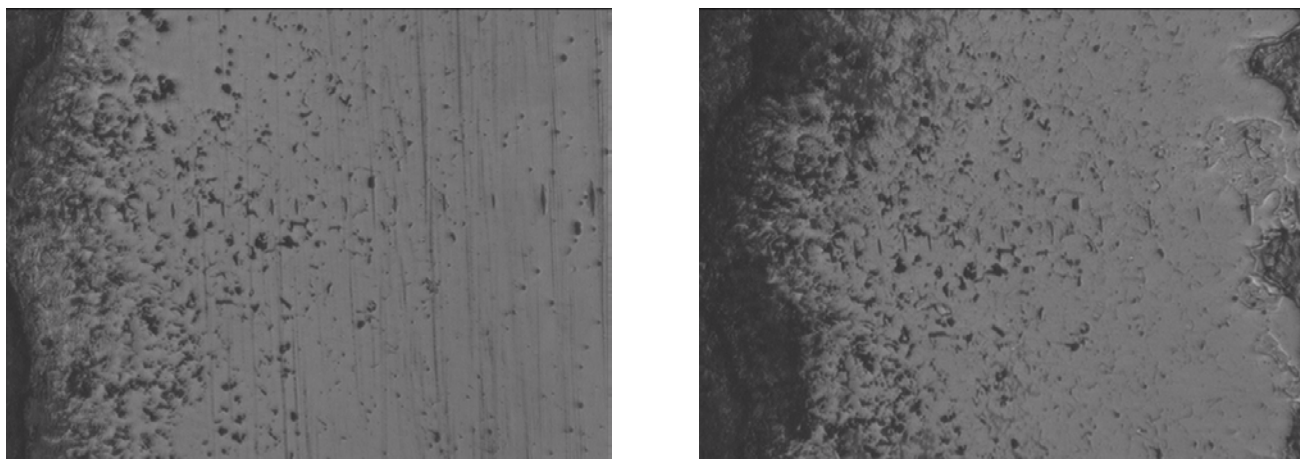


Figura 6.25.- Impronta antes (izquierda) y después (derecha) de los ataques químicos, cargas de 25gr.

• Corrosión

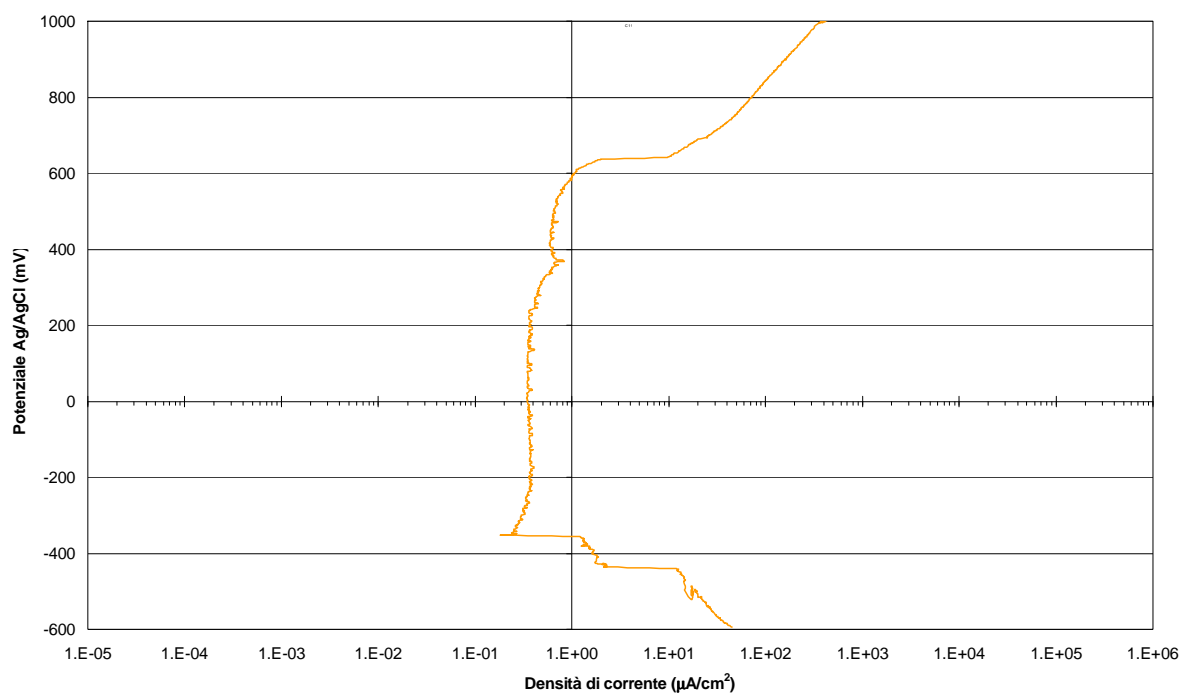


Fig. 6.26.- Gráfico de corrosión.

Incluso en el caso de esta muestra el comportamiento es activo pasivo con un campo de pasividad extremadamente amplio. Aunque el análisis visual de la muestra, después de la prueba, testimonia de la buena resistencia a la corrosión.

6.3.3.- MUESTRA 3

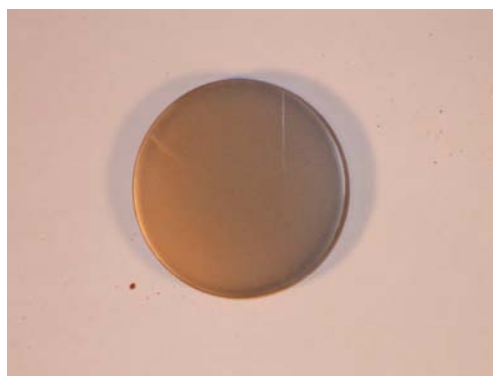


Fig. 6.27.- Imagen de la muestra 3 después del tratamiento.

- Medida del peso de la muestra

Peso	
Iniziale	82,9835
Finale	83,0334
Differenza	0,0499

Tabla 6.30.- Medida del peso de la muestra 3 antes y después del tratamiento

• Parámetros del proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
2	200 - 10	15,6 - 380,5	30	700	15

Tabla 6.15.- Parámetros de de la pulverización de la muestra 3

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,2 - 395,1	50	700	90

Tabla 6.16.- Parámetros de la nitruración del sustrato de la muestra 3

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
$2 \cdot 10^{-5}$	5,6 - 136,6	4,2 - 102,4	150	4,6	15

Tabla 6.17.- Parámetros de la evaporización de la muestra 3

Nitrurazione rivestimento					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,0 - 390,2	50	600	90

Tabla 6.18.- Parámetros de la nitruración del revestimiento de la muestra 3

- Morfología y análisis al microscopio óptico

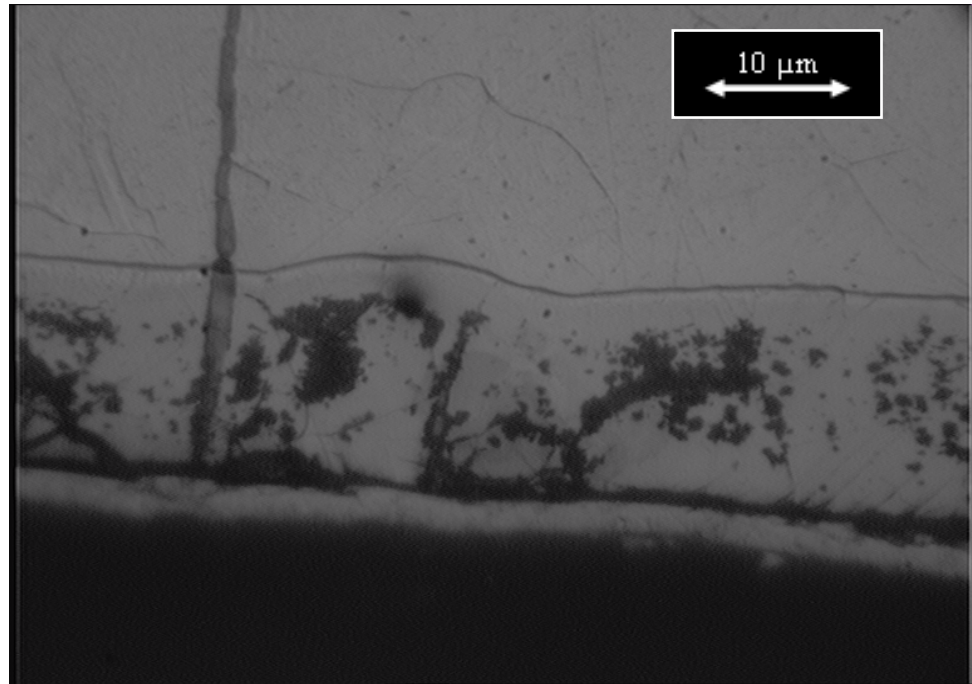


Fig. 6.28.- Micrografía de la sección de la muestra3. Aumento de 1000x.

La muestra 3 se caracteriza por la presencia de una fase S de espesor consistente homogéneamente distribuida sobre la superficie. La interfaz con la matriz resulta clara y todavía son visibles los grados de relación entre los granos de la matriz y de la fase S. El ataque químico revela la aparición de precipitados de nitruro de cromo e hierro (áreas oscuras en la micrografía) distribuidos de manera uniforme en toda la capa de la fase S. La duración de 90 minutos de esta muestra durante la nitruración de la película de titanio ha dado lugar a la transformación de la fase S en nitruros y, probablemente, ferríticos.

- Morfología y análisis al microscopio electrónico (SEM)

La precipitación de nitruros ya sea en el borde o al interno del grano de la fase S resulta bastante apreciable al análisis con electrones radiodifusos método que utiliza el SEM. Investigaciones con un mayor aumento en la micrografía, por medio de electrones secundarios, destaca esta característica de la coexistencia de la fase S y precipitados a borde de grano. Se mantienen visibles las características estructuras de la fase S.

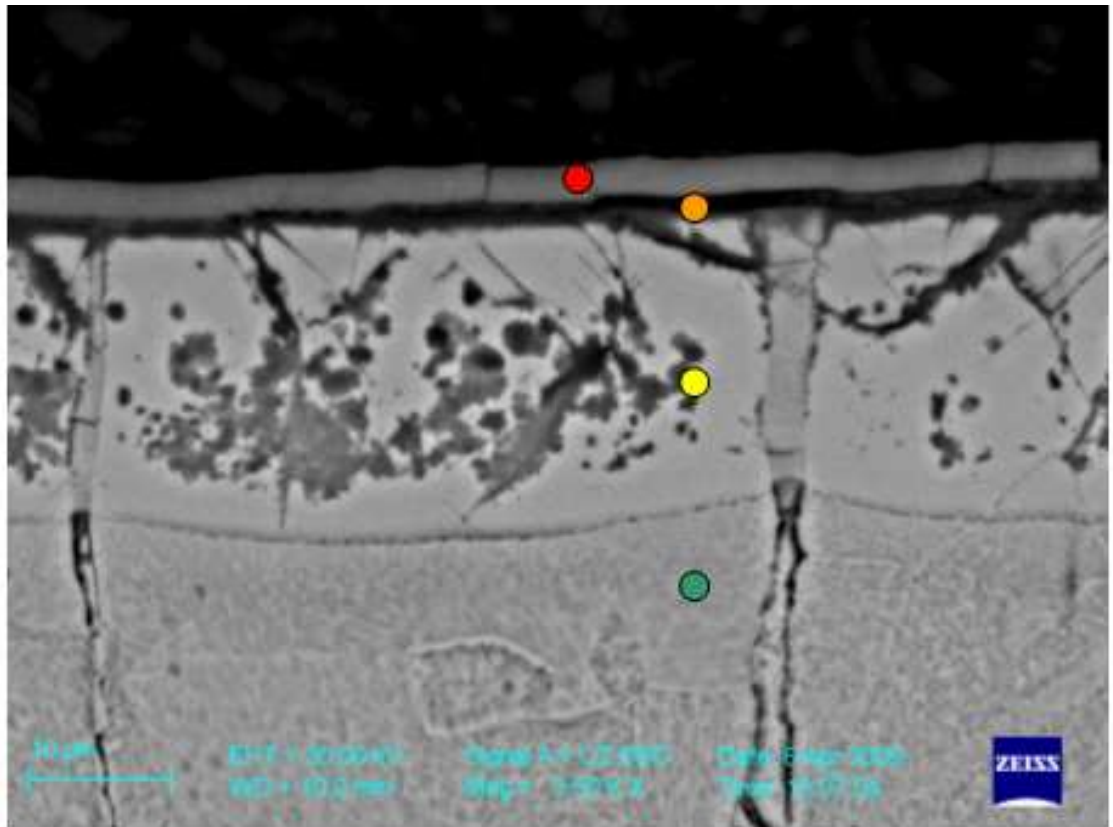


Fig. 6.29.- Imagen de la muestra 3, en el SEM.

Zona analizzata	Simbolo	%Ti	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	%Totale
Bulk	●		0,89	17,25	1,84	67,03	10,87	2,11	100,00
Fase s	●		1,57	22,61	2,27	63,25	10,30		100,00
Interfase	●	2,45	1,95	19,95	1,83	62,74	11,09		100,00
Film Ti	●	94,76	3,09	0,44		1,71			100,00

Tabla 6.19.- Composición en peso de la muestra 3.

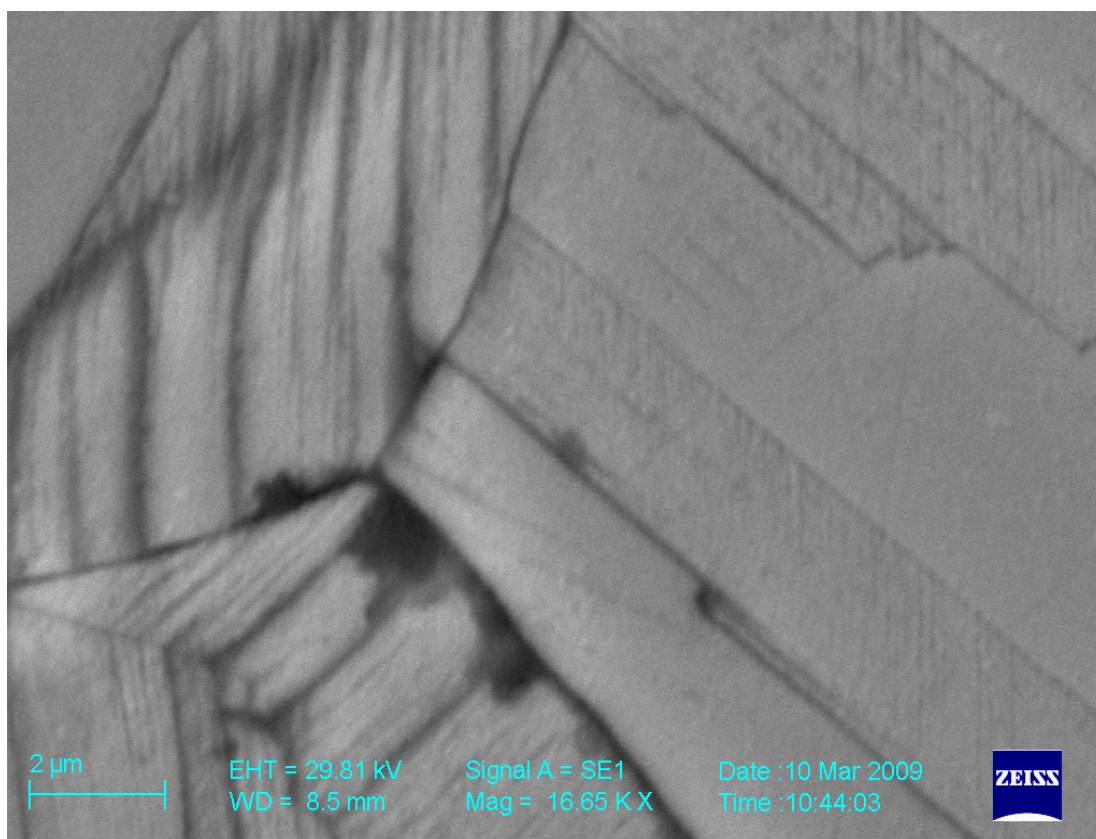


Fig. 6.30.- Micrografía que revela la estructura y la orientación de los granos de la superficie.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	2678,44	2295,72	2056,65
Dev st. dur HK	188,88	244,38	235,89
dev stan media HK	50,48	59,27	57,21
Media delle impronte	8,94	12,50	18,69
dev st impronte	0,33	0,72	1,13
durezza media impr	2666,90	2274,28	2035,04
sigma media imp	0,09	0,17	0,27
1 sigma HK imp	52,79	63,66	59,84
3 sigma HK imp	158,36	190,97	179,53

Tabla 6.20.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra.

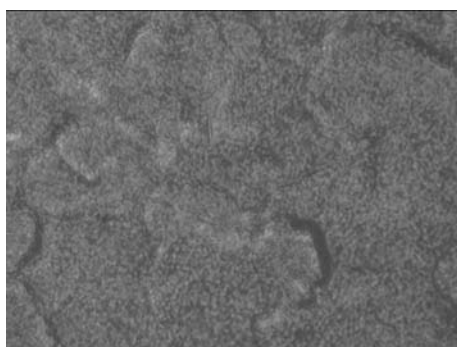


Fig. 6.31.- Impronta 15gr.

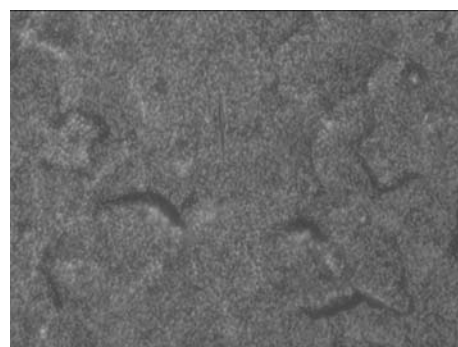


Fig. 6.32.- Impronta 25gr.

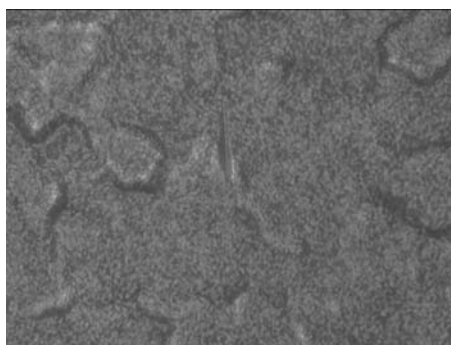


Fig. 6.33.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza

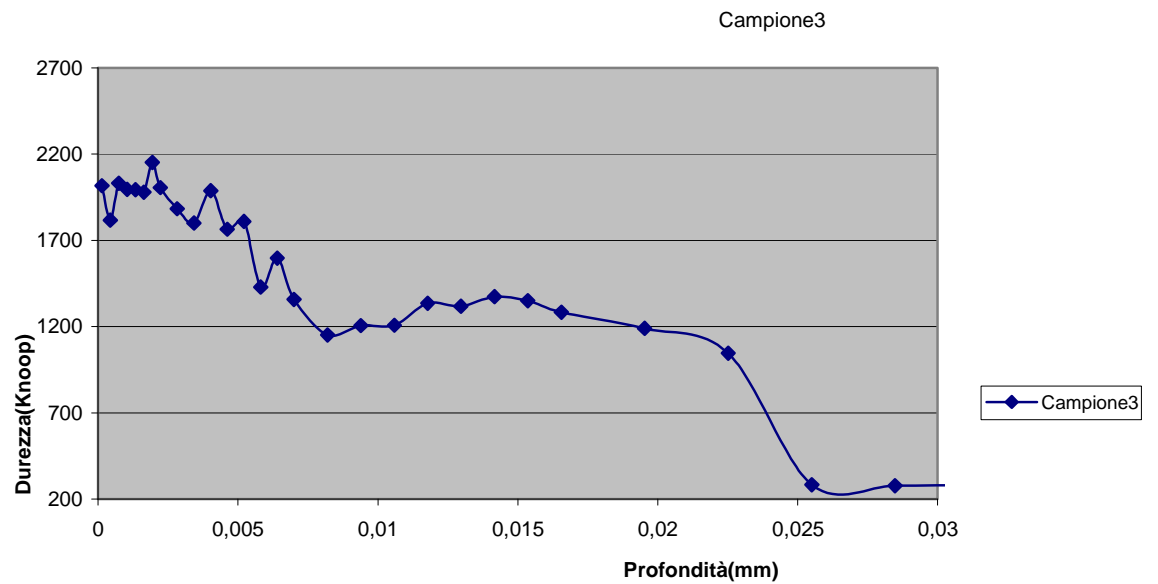


Fig. 6.34.- Relación entre la dureza y la profundidad de la muestra 3.

Desde una caracterización mecánica esta muestra presenta un valor máximo de dureza en la zona de precipitación de nitruros, seguido de un tramo en el que se tiene el valor típico de la fase S, hasta aproximadamente 20 μm de la superficie. En la micrografía siguiente son evidentes las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Es apreciable la cinética de modificación de la estructura obtenida en la fase de nitruración.

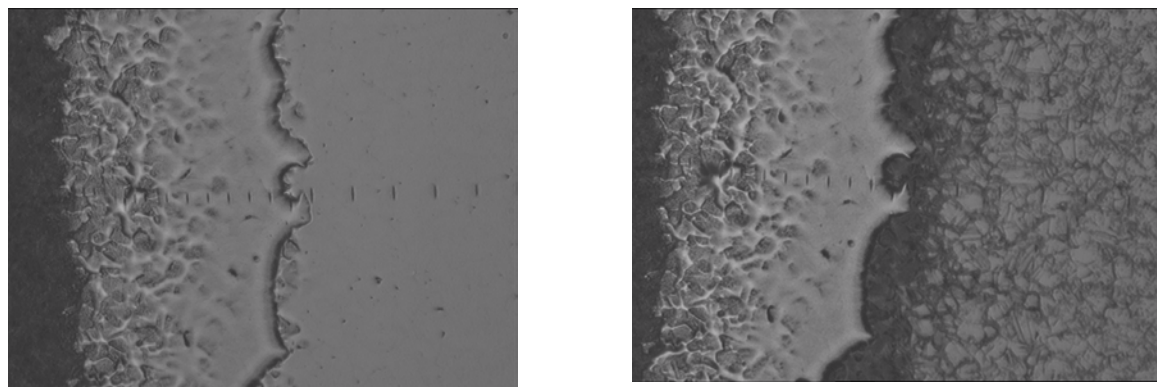


Figura 6.35.- Impronta antes (izquierda) y después (derecha) de los ataques químicos, carga de 25gr.

- Corrosión

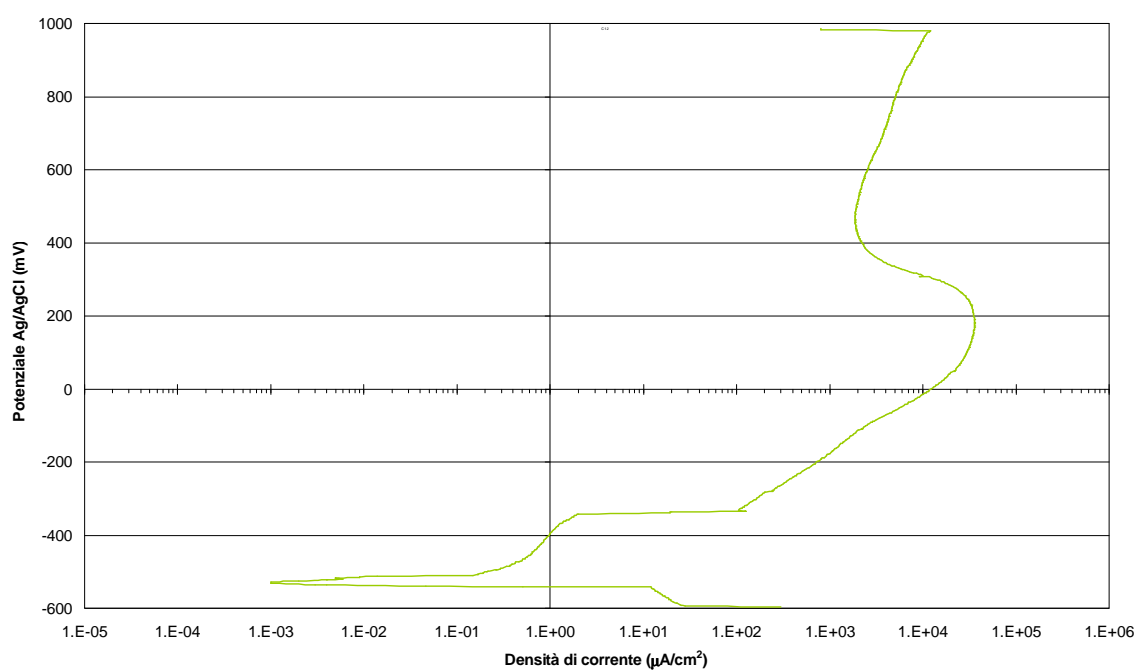


Fig. 6.36.- Gráfico de corrosión de la muestra 3.

Cualitativamente, el comportamiento de esta muestra es del tipo activo con corrientes de corrosión altas, probablemente debidas a la presencia de nitruros, de fase ferrítica y de acoplamientos galvánicos entre la película y el material base.

6.3.4.- MUESTRA 4

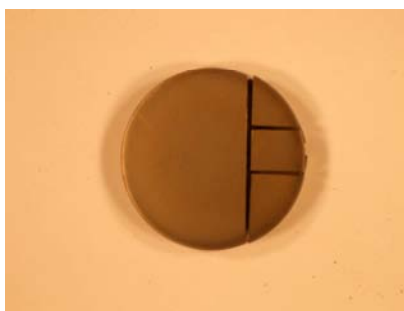


Fig. 6.37.- Imagen de muestra 4.

- Medida del peso de la muestra.

Peso	
Iniziale	84,6101
Finale	84,6613
Differenza	0,0512

Tabla 6.21.- Medida de los pesos de la muestra 4 antes y después del tratamiento

• Parámetros del proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
2	200 - 10	14,8 - 361,0	50	500	15

Tabla 6.22.- Parámetros de de la pulverización de la muestra 4

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,3 - 397,6	50	600	90

Tabla 6.23.- Parámetros de la nitruración del sustrato de la muestra 4

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
$2 \cdot 10^{-5}$	5,8 - 141,5	4,8 - 117,1	150	4,5	15

Tabla 6.24.- Parámetros de la evaporización de la muestra 4

Nitrurazione rivestimento					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8 - 10	200 - 10	15,7 - 384,0	60	600	180

Tabla 6.25.- Parámetros de la nitruración del revestimiento de la muestra 4 (*).

(*) Cuando alcanzó los 100min de duración en la nitruración del revestimiento fue necesario aumentar la presión hasta 10mbar para evitar la localización de la descarga iónica. Este efecto ha afectado a la totalidad de la muestra en una disminución de la temperatura y como tal en sus propiedades.

- Morfología y análisis al microscopio óptico

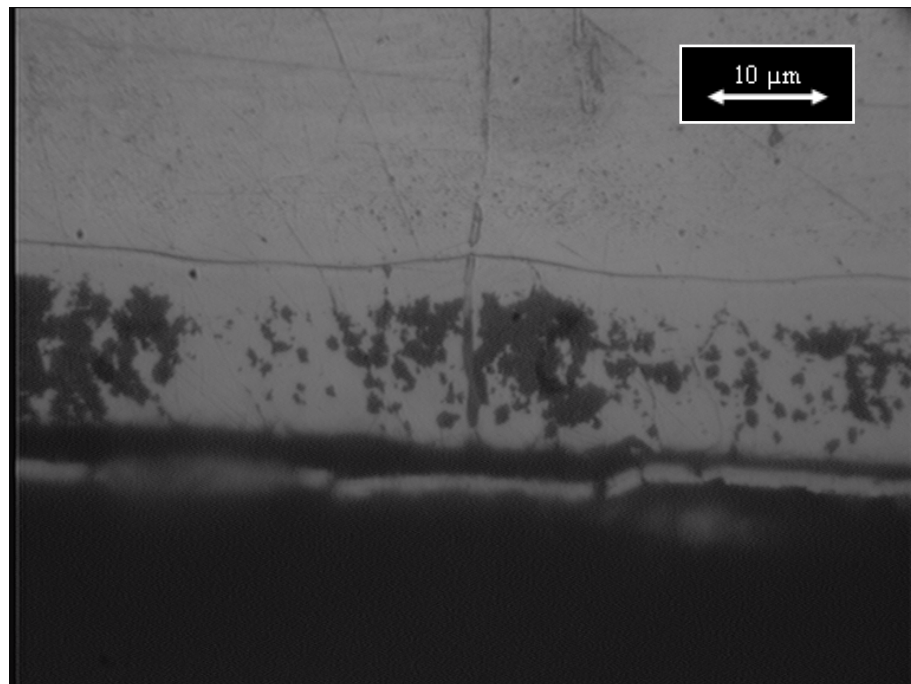


Fig. 6.38.- Micrografía de la sección de la muestra 2. Aumento de 1000x

Como la muestra 3, la muestra 4 se caracteriza por la presencia de fase S de espesor consistente homogéneamente distribuida en la superficie. La interfaz con la

matriz aparece clara y todavía son visibles el grado de relación entre los granos de la matriz y la fase S. El ataque químico destaca la distribución homogénea de precipitados de nitruro de cromo y hierro (áreas oscuras en la micrografía). La mayor permanencia de la muestra durante la nitruración de la película de titanio ha dado lugar a una mayor conversión de fase S en nitruros.

- Morfología y análisis microscopio electrónico (SEM)

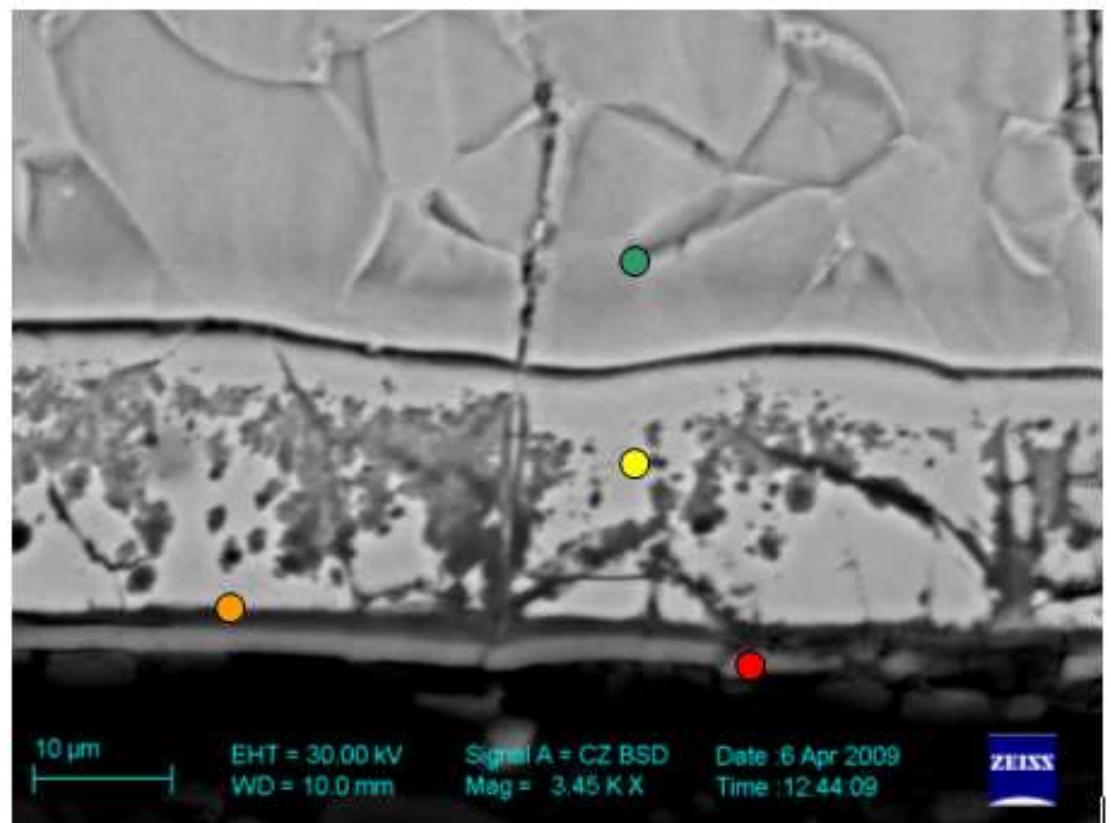


Fig. 6.39.- Imagen del SEM de la muestra 4.

Zona	Simbolo	%Ti	%Si	%Cr	%Mn	%Fe	%Ni	%Mo	%Totale
analizzata									
<i>Bulk</i>	●		0,89	17,68	1,71	68,18	9,51	2,03	100,00
<i>Fase s</i>	●		1,59	22,35	1,71	64,42	9,92		100,00
<i>Interfase</i>	●	4,68	1,42	16,55	1,36	65,82	10,17		100,00
<i>Film Ti</i>	●	91,97	3,37	0,94		3,72			100,00

Tabla 6.26.- Composición en peso de la muestra 4.

Del análisis SEM resulta evidente la cinética de transformaciones de la fase S. La precipitación de nitruros ya sea en el borde de grano como en el interno, resulta homogéneamente distribuida. Un estudio más exhaustivo con mayores aumentos nos revela la austenita sobresaturada en el grano nitrurado y el precipitado de nitruros de cromo y hierro, preferentemente acumulado en los bordes de grano.

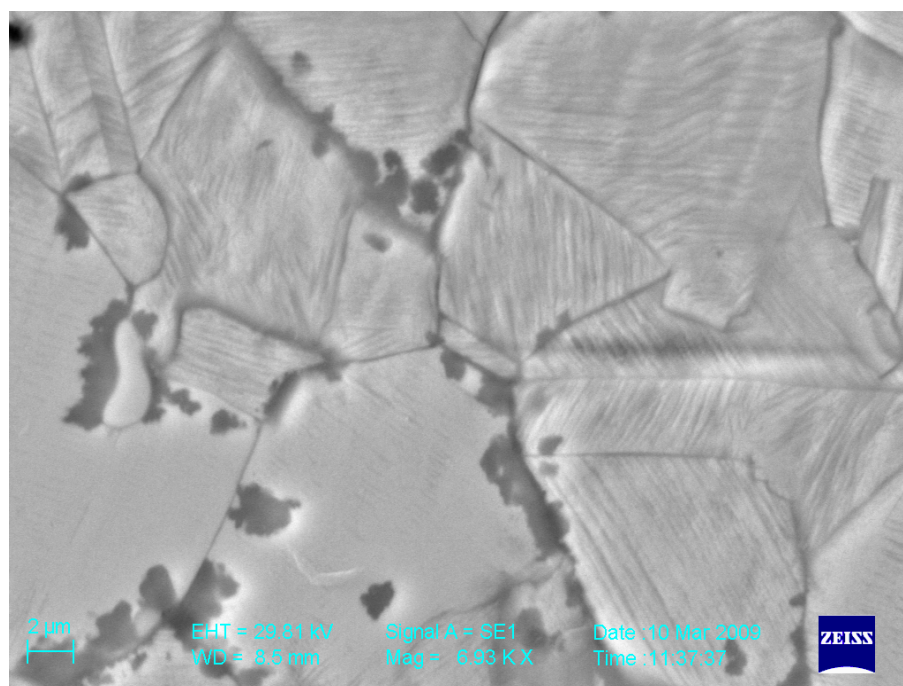


Fig. 6.40.- Micrografía de la estructura y orientación de los granos de la muestra.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	2638,79	2150,85	1804,23
Dev st. dur HK	262,17	174,21	224,26
dev stan media HK	75,68	38,95	47,81
Media delle impronte	9,03	12,89	19,97
dev st impronte	0,48	0,49	1,24
<i>durezza media impr</i>	<i>2617,90</i>	<i>2139,98</i>	<i>1783,11</i>
sigma media imp	0,14	0,11	0,27
1 sigma HK imp	79,92	36,71	47,39
3 sigma HK imp	239,75	110,12	142,18

Tabla 6:27.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra.

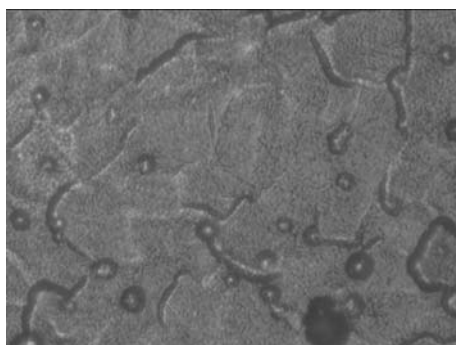


Fig. 6.41.- Impronta 15gr.

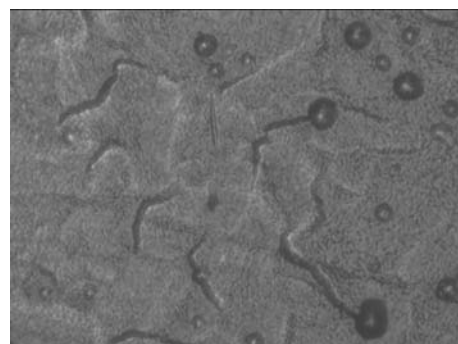


Fig. 6.42.- Impronta 25gr

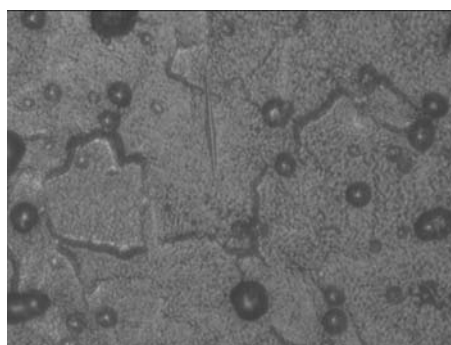


Fig. 6.43.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza

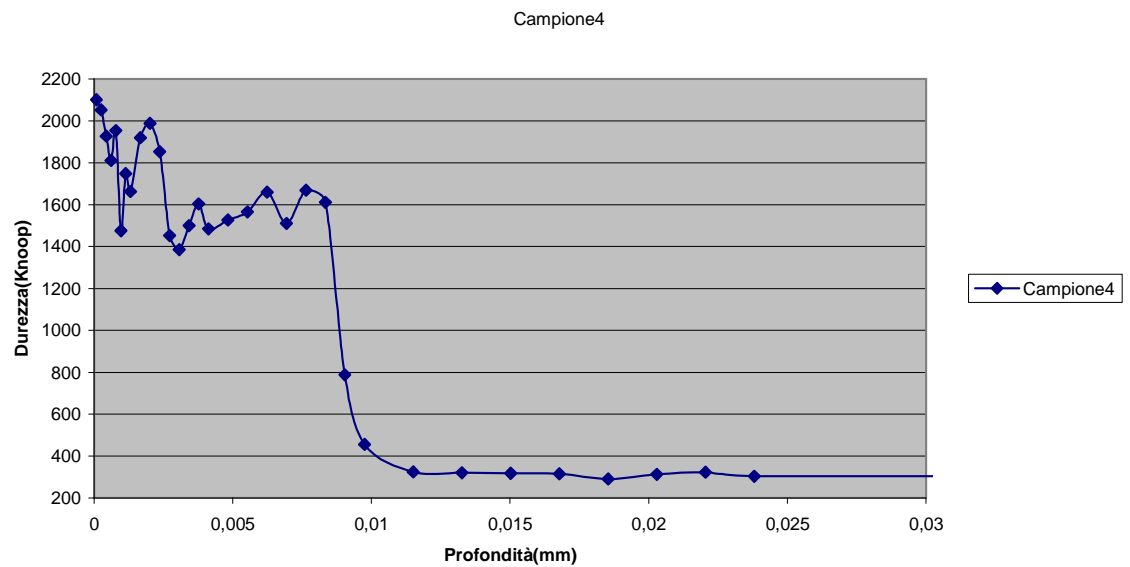


Fig. 6.44.- Relación entre la dureza y la profundidad de la muestra 4.

De manera similar a lo observado para la muestra 3, desde el punto de vista de una caracterización mecánica esta muestra presenta un valor máximo de dureza en la zona de precipitación de nitruros, seguido de un tramo en el que se tiene el valor típico de la zona de la fase S, llegando a valores de 20 μ m de longitud, como vemos, bastante similar a la muestra 3. En la micrografía siguiente se muestran las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Si bien, se puede decir que el aumento de tiempo en la nitruración nos ha comportado un aumento considerable en los nitruros, donde se aprecia la estructura típica de nitruración.

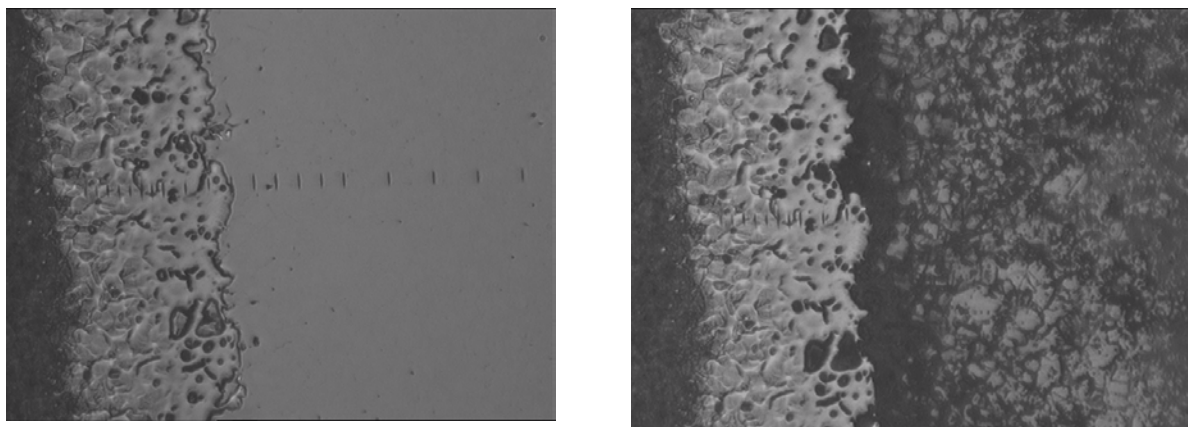


Figura 6.45.- Impronta antes (izquierda) y después (derecha) de los ataques químicos, carga de 25gr.

- Corrosión

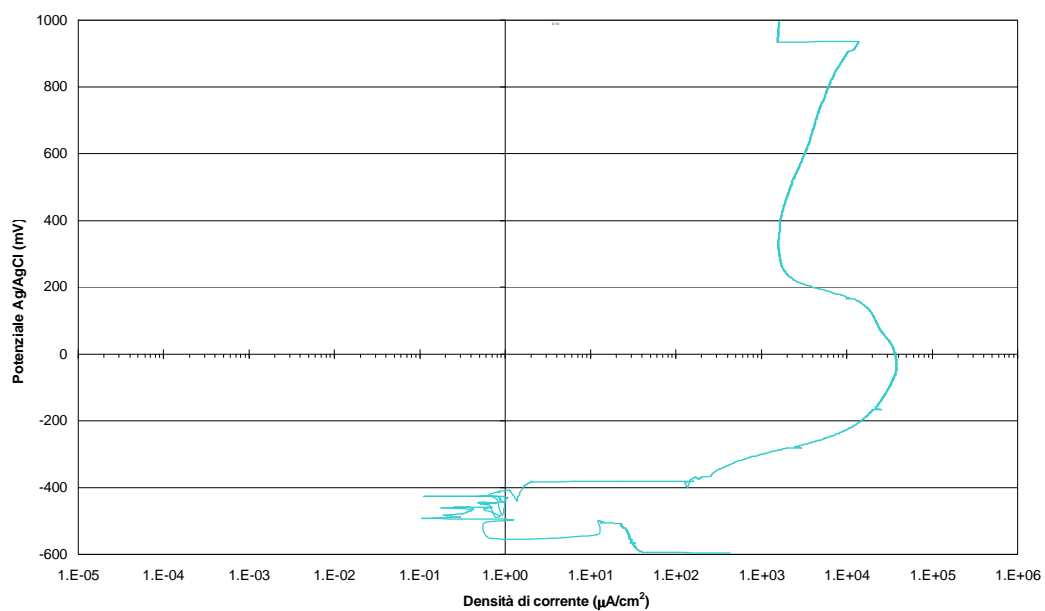


Fig. 6.46.- Gráfico de la corrosión de la muestra 4.

En cuanto a la muestra 3, cualitativamente, el comportamiento de esta muestra resulta ser del tipo activo con corrientes de corrosión altas probablemente debidas a la presencia de nitruros, de fase ferrítica y de acoplamientos galvanicos entre la película y el material de la matriz. El análisis visual de la muestra analizada muestra una corrosión uniforme sobre toda la superficie expuesta.

6.3.5.- MUESTRA 5



Fig. 6.47.- Imagen de la muestra 5.

- Medida del peso de la muestra

Peso	
Iniziale	85,0626
Finale	85,1135
Differenza	0,0509

Tabla 6.28.- Medida de los pesos de la muestra 5 antes y después del tratamiento

• Parámetros del proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
2	200 - 10	15,8 - 385,4	45	700	10

Tabla 6.29.- Parámetros de de la pulverización de la muestra 5

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,9 - 411,3	45-50	700	90

Tabla 6.30.- Parámetros de la nitruración del sustrato de la muestra 5

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
$2 \cdot 10^{-5}$	4,5 - 109,8	3,2 - 78,0	150	4,5	15

Tabla 6.31.- Parámetros de la evaporización de la muestra 5

Nitrurazione rivestimento					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	17,0 - 413,7	60	600	90

Tabla 6.32.- Parámetros de nitruración del revestimiento muestra 5

- Morfología y análisis al microscopio óptico

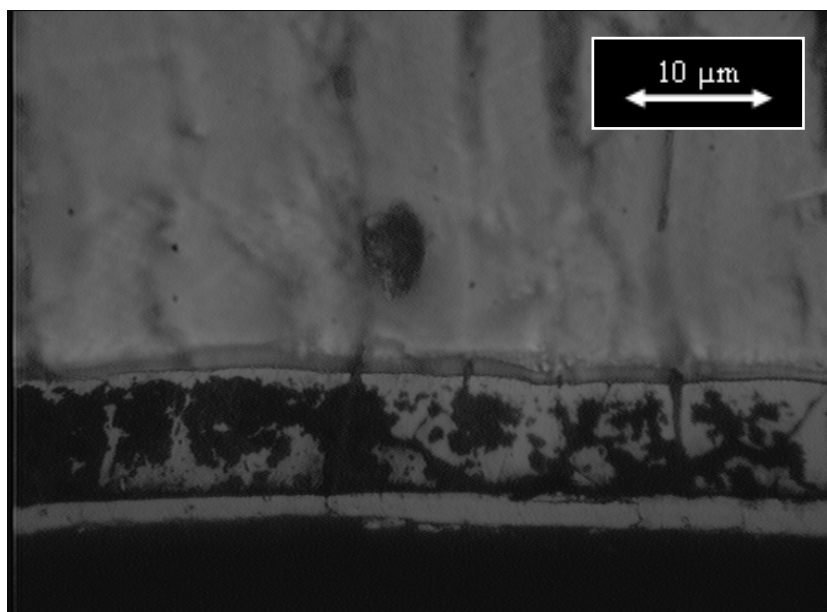


Fig. 6.48.- Micrografía de la sección de la muestra 3. Aumento de 1000x

La muestra 5 se ha realizado utilizando los parámetros de proceso de la muestra 3 por ser esta la que mejores resultados ha obtenido, de hecho se caracteriza por compartir con la muestra 3, unas buenas características en la fase S, con un buen espesor y una distribución homogénea en toda la superficie, con la ventaja de utilizar un titanio mas comercial y de precio mas económico. La interfaz con la matriz y la película resulta bastante clara. El ataque químico destaca una coherente y uniforme distribución de precipitados de nitruro de cromo y hierro (áreas oscuras en la micrografía), que nos delata una fuerte difusión de nitruros. Esta muestra se diferencia de la muestra 3, sólo por el uso de aleaciones de titanio para la evaporación y, por tanto, no es razonablemente claro el motivo del aumento de la precipitación de nitruros. Este resultado requiere,, un análisis más detallado.

- Morfología y análisis al microscopio electrónico (SEM)

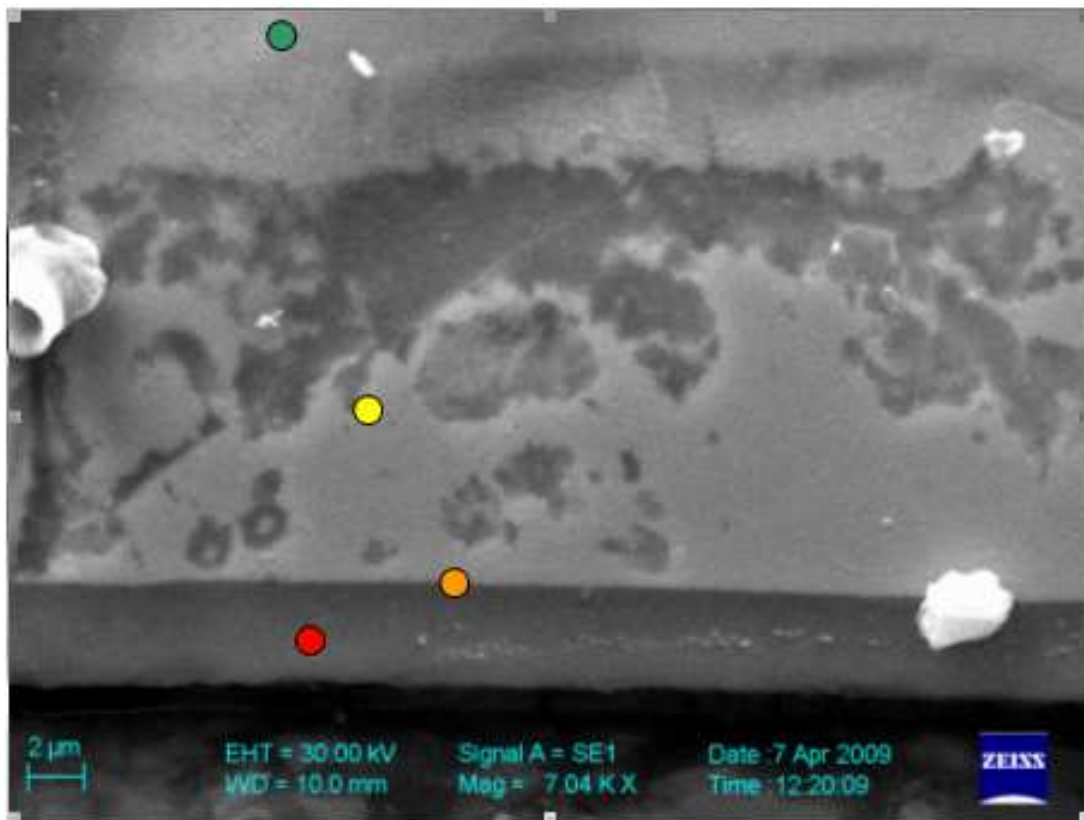


Fig. 6.49.- Imagen de la muestra 5 del SEM.

Zona											
Analizzata	Simbolo	%Al	%Si	%Ti	%Cr	%Mn	%V	%Fe	%Ni	%Mo	%Total
Bulk	●				19,13	1,11		67,46	9,64	2,66	100,00
Fase s	●		1,39		28,79	2,67		57,42	5,58	4,15	100,00
Interfase	●	7,82	1,07	11,44	14,63	1,13		55,87	8,04		100,00
Film	●	16,02		71,60	2,76		0,59	7,99	1,04		100,00

Tabla 6.33.- Composición en peso de la muestra 5

La precipitación de nitruros homogéneamente distribuidos dentro de los granos de fase S resulta evidente al análisis con el microscopio electrónico. Análisis con mayores aumentos de electrones secundarios nos revelan esta función de la coexistencia de la fase S y precipitados a borde de grano. Siguen siendo visibles las estructuras de la fase S. También apreciamos una muy buena uniformidad en la película evaporada y en su orientación.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	1259,56	1249,53	991,78
Dev st. dur HK	100,83	60,80	114,15
dev stan media HK	35,65	21,49	24,34
Media delle impronte	13,05	16,89	26,90
dev st impronte	0,54	0,40	1,42
durezza media impr	1253,22	1246,78	982,59
sigma media imp	0,19	0,14	0,30
1 sigma HK imp	36,71	21,14	22,13
3 sigma HK imp	110,12	63,41	66,38

Tabla 6.34.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra.



Fig. 6.50.- Impronta 15gr.

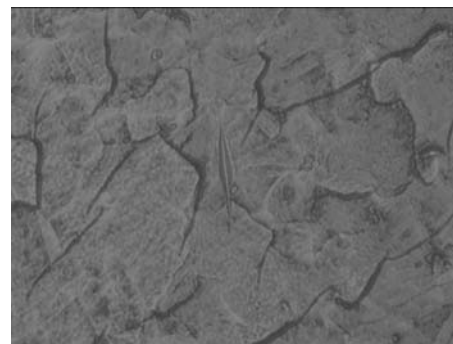


Fig. 6.51.- Impronta 25gr.

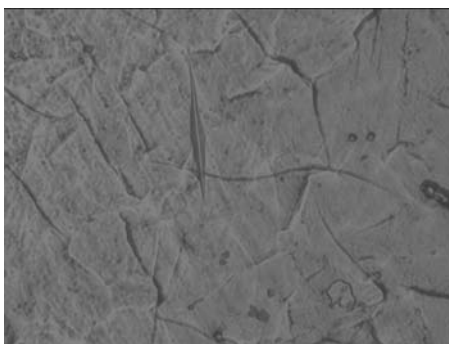


Fig. 6.52.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza

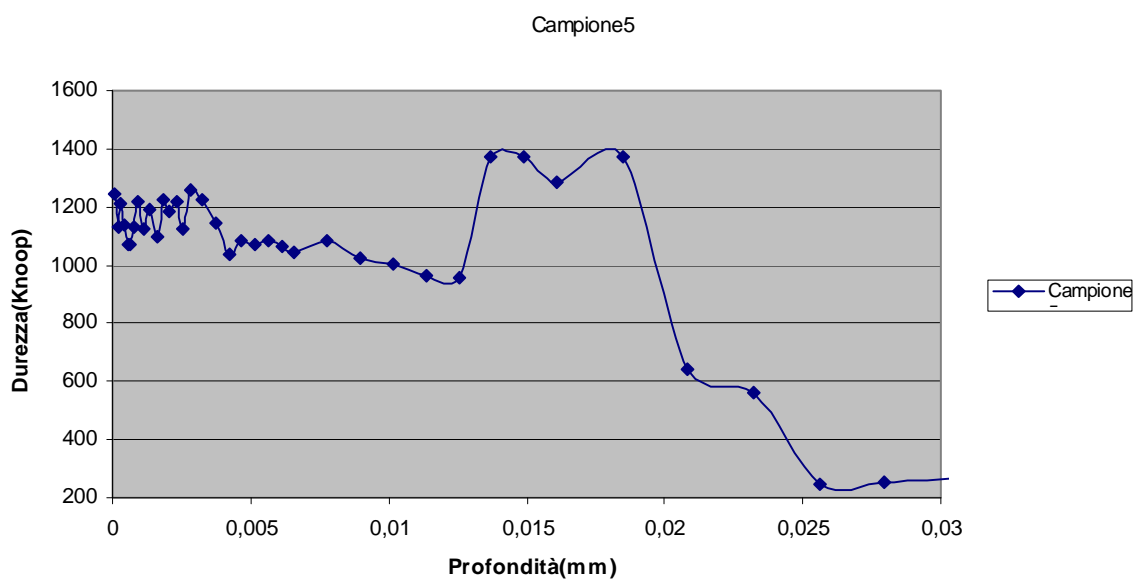


Fig. 6.53.- Relación entre la dureza y la profundidad de la muestra 4.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos para la muestra 3, la caracterización mecánica de esta muestra es de particular interés ya que presenta un valor de máxima dureza en una zona alejada de donde ha sido la precipitación de nitruros, llegando a cerca de 20 μm de la superficie y con un valor superior a la película de titanio. Aplicando los valores de caracterización de las demás pruebas podríamos decir que se ha producido una difusión en extremo de nitruros de cromo y hierro, que podrían haberse acumulado y producido este desfase en el perfil de dureza, pero no es concluyente.

Otro dato de interés son las composiciones electrónicas realizadas por el SEM donde se revela una cantidad excesiva de aluminio en la película depositada (posiblemente una mala distribución de los compuestos al evaporarse; referencia cap.2 - PVD) y nos da una ligera idea de los bajos valores obtenidos en las pruebas de dureza.

En la micrografía siguiente se muestran las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Se aprecia la estructura obtenida durante la nitruración y el consecuente crecimiento de grano.

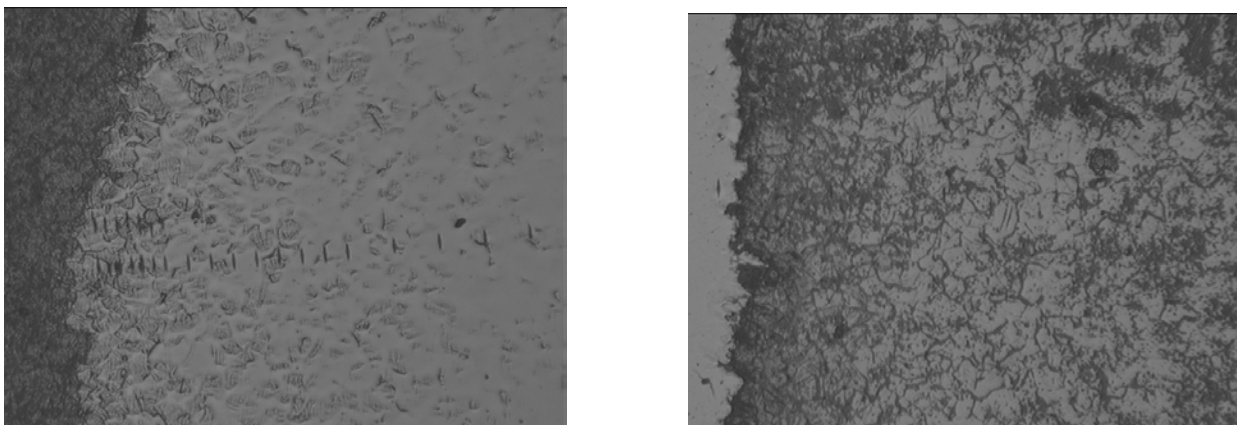


Fig. 6.54.- Micrografía con carga de 25gr, antes (izquierda) y después (derecha) de los ataques químicos

• Corrosión

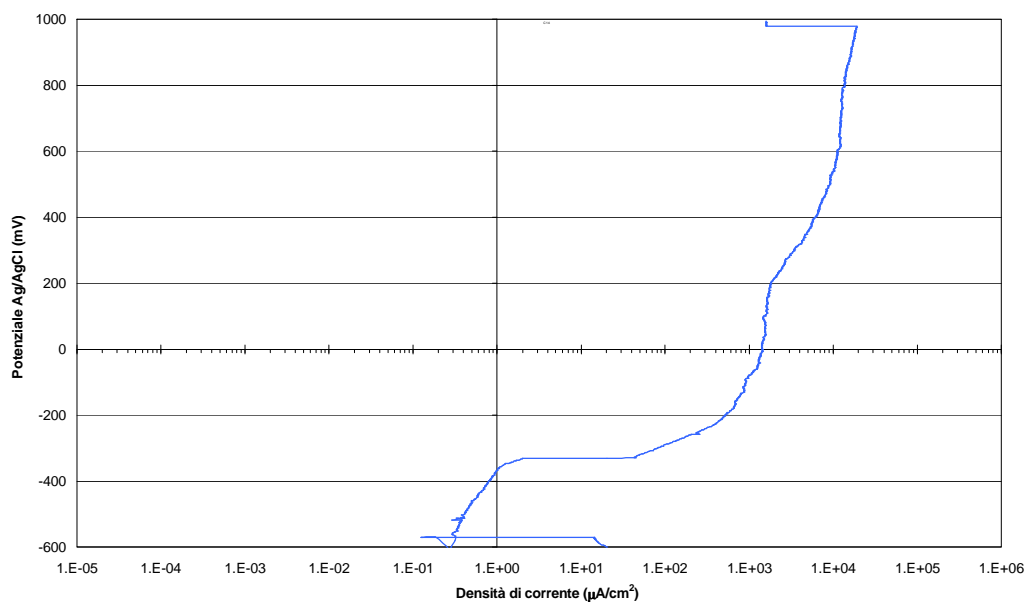


Fig. 6.55.- Gráfico de la corrosión de la muestra 5

También para esta muestra, el comportamiento de la corrosión resulta de tipo activo con altas corrientes de corrosión, probablemente debido a la alta presencia de nitruros, de fase ferrítica y de acoplamientos galvánicos entre la película y el material justo por debajo. El análisis visual de la muestra analizada muestra una corrosión uniforme sobre toda la superficie expuesta.

6.3.6.- MUESTRA 6



Fig. 6.56.- Imagen de la muestra 6.

- Medida del peso de la muestra

Peso	
Iniziale	79,7508
Finale	79,7625
Differenza	0,0117

Tabla 6.35.- Medida de los pesos de la muestra 6 antes y después del tratamiento

• Parámetros del proceso

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
2	200 - 10	17,9 - 380,5	70	600	11

Tabla 6.36.- Parámetros de la pulverización de la muestra 6

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
$1 \cdot 10^{-5}$	6,2 - 151,2	4,1 - 100,0	152	4,5	15

Tabla 6.37.- Parámetros de la evaporización de la muestra 6

• Morfología y análisis al microscopio óptico

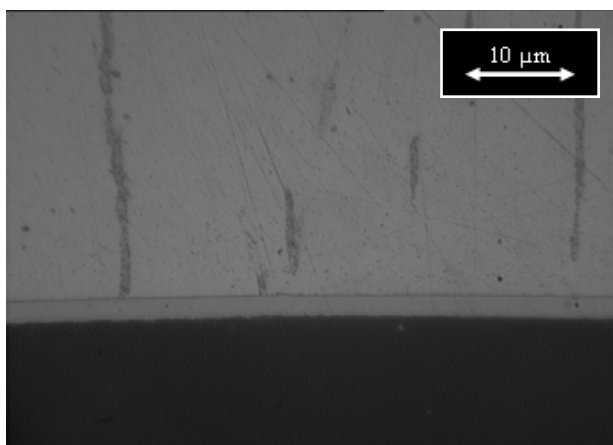


Fig. 6.57.- Micrografía de la sección de la muestra 6. Aumento de 1000x

Esta muestra se incluyó en el experimento con el fin de tener unos valores de confrontación sobre las características de la muestra de aleación obtenida por PVD. Como bien se aprecia en la micrografía sus características son inmejorables, la película parece muy homogénea, adherente y de un espesor uniforme.

- Morfología y análisis al microscopio electrónico (SEM)

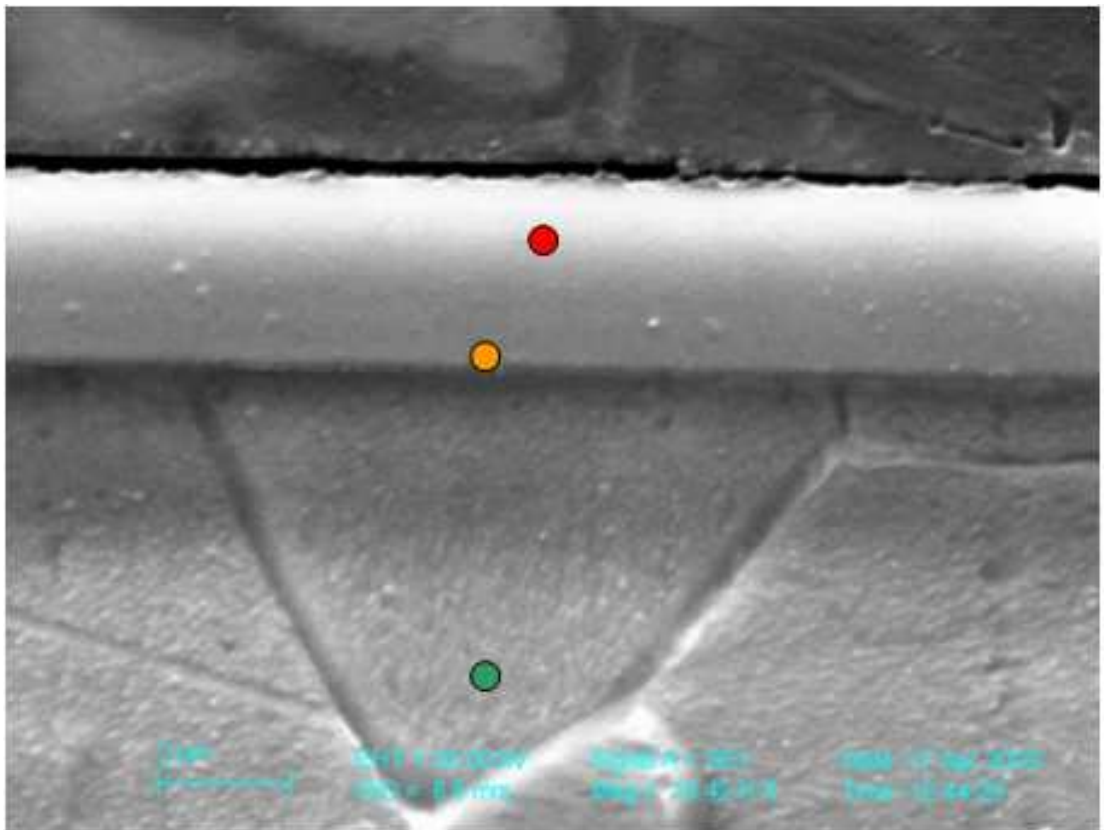


Fig. 6.58.- Imagen de la muestra 6 del SEM.

Zona											
Analizzata	Simbolo	%Al	%Si	%Ti	%Cr	%Mn	%V	%Fe	%Ni	%Mo	%Total
Bulk	●				18,33	1,61		70,82	9,24		100,00
Interfase	●	5,74		35,82	11,13	0,99	0,71	39,26	4,85	1,50	100,00
Film	●	8,46	1,60	79,63	1,96		1,33	7,03			100,00

Tabla 6.38.- Composición en peso de la muestra 6

En la composición electrónica realizada por el SEM podemos apreciar las distintas relaciones de elementos y encontramos una mayor composición de los elementos con una temperatura de fusión menor. Tal y como se comentó para la muestra 5, sigue habiendo una cantidad demasiado alta de aluminio en comparación con el vanadio y el titanio, siendo esta una aleación Ti6Al4V. Por otra parte el análisis del SEM confirma las buenas características estructurales de la película.

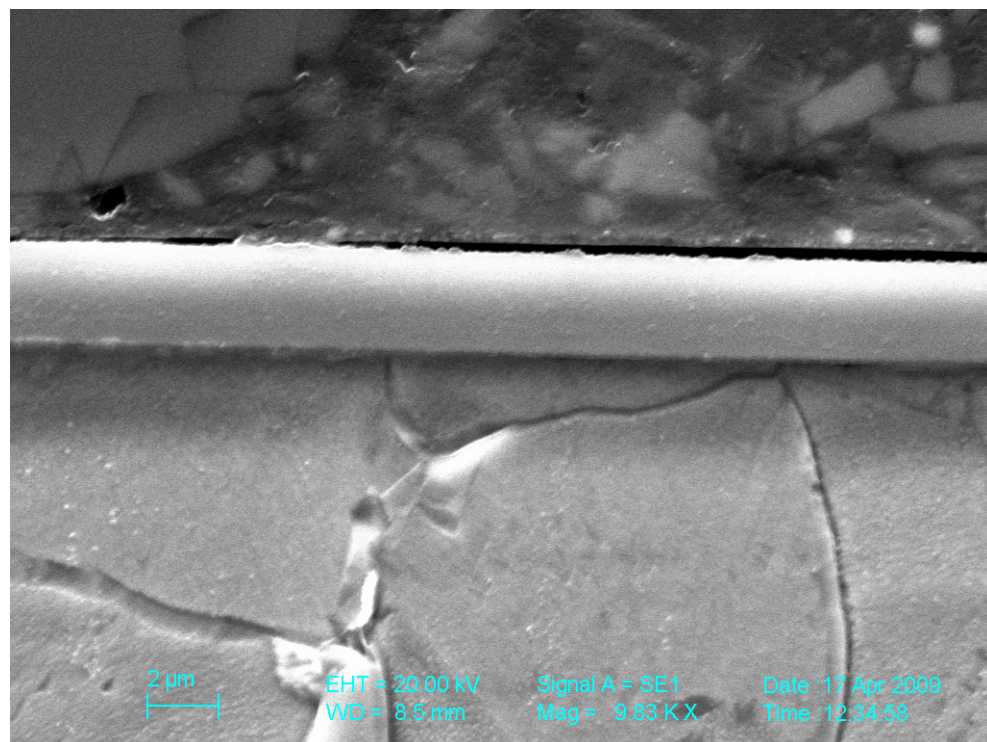


Fig. 6.59.- Micrografía de la película.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	712,02	570,42	400,94
Dev st. dur HK	5,80	5,80	10,57
dev stan media HK	2,59	2,60	4,73
Media delle impronte	17,31	24,97	42,13
dev st impronte	0,07	0,13	0,55
<i>durezza media impr</i>	<i>711,50</i>	<i>569,99</i>	<i>400,50</i>
sigma media imp	0,03	0,06	0,25
1 sigma HK imp	2,59	2,56	4,69
3 sigma HK imp	7,78	7,69	14,06

Tabla 6.39.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra.

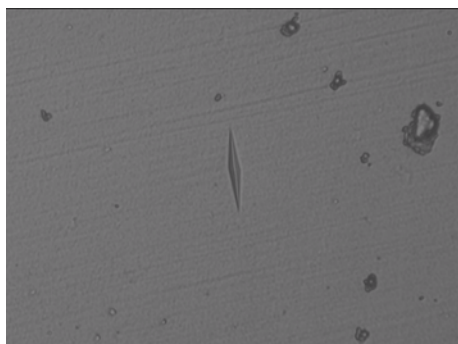


Figura 6.60.- Impronta 15gr.

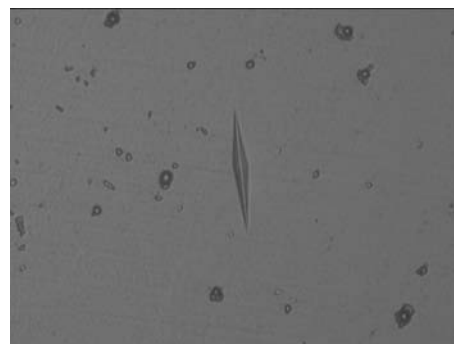


Figura 6.61.- Impronta 25gr.

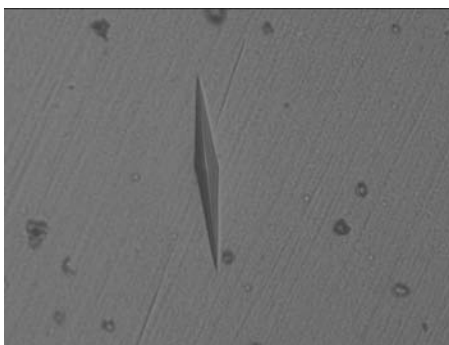


Figura 6.62.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza

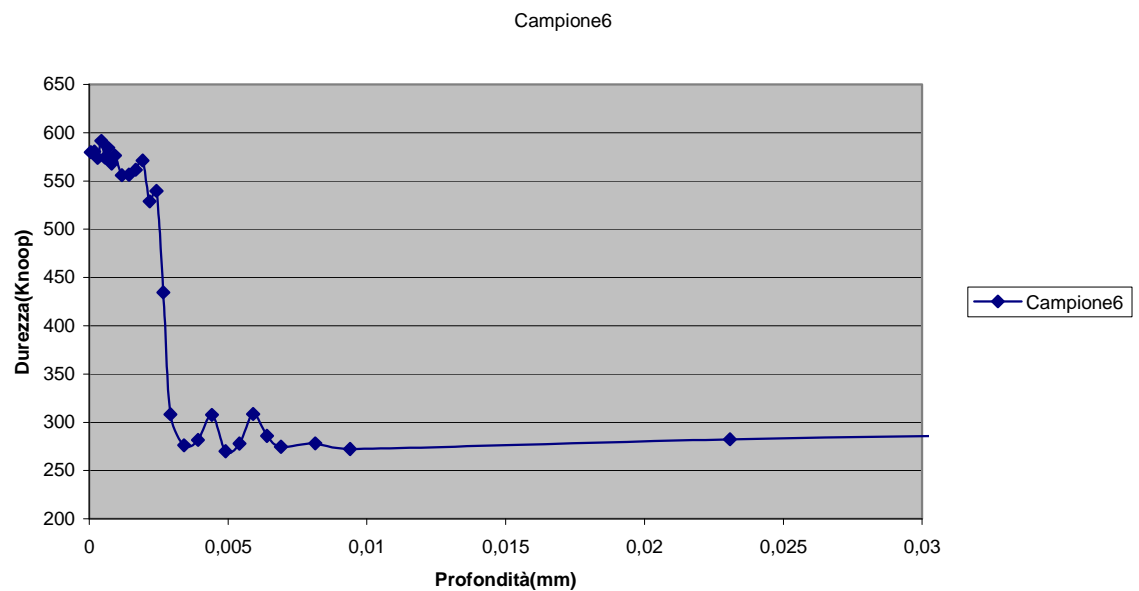


Figura 6.63.- Relación entre la profundidad y la dureza de la muestra 6.

Desde el punto de vista de la caracterización mecánica esta muestra se distingue por tener un valor máximo de dureza relativamente bajo que corresponde al valor de la película depositada y muy probablemente a la composición con aluminio y vanadio, estos últimos con valores de dureza muy por debajo del titanio.

En la micrografía siguiente son bastante visibles las improntas de dureza del perfil obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Se aprecia con mucha claridad la eficacia de una limpieza por pulverización que ha permitido una deposición casi impecable con una uniformidad excelente.

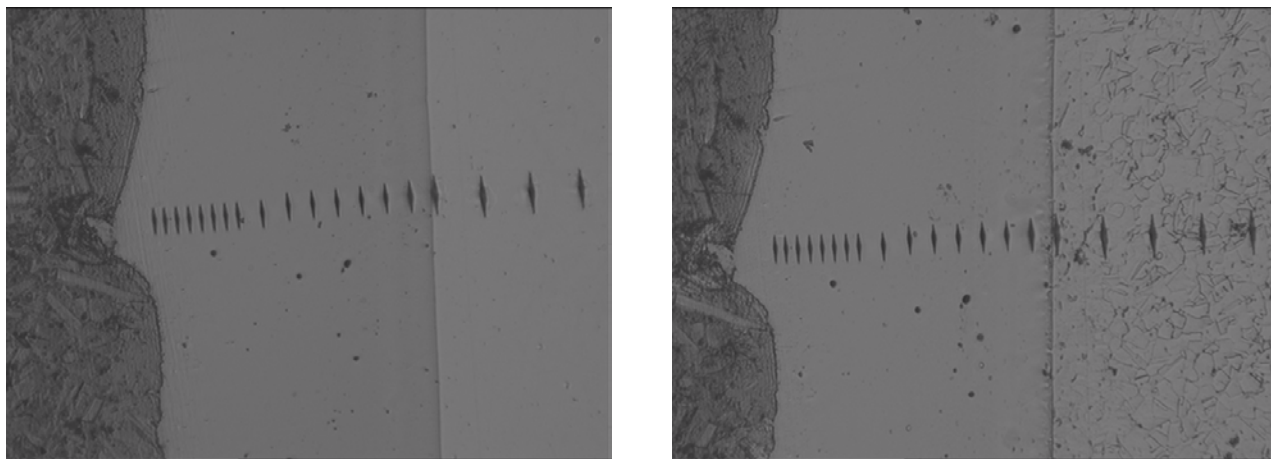


Figura 6.64.- Improntas antes (izquierda) y después (derecha) del ataque químico, carga de 25gr.

- Corrosión

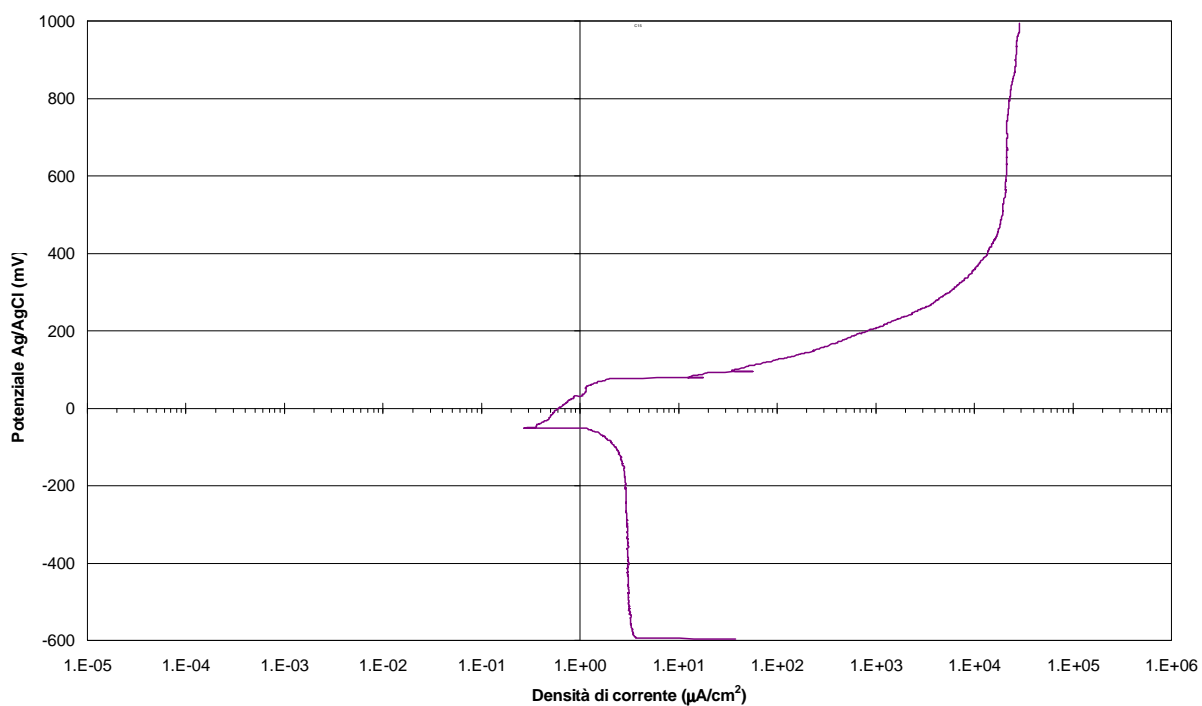


Figura 6.65.- Gráfico de corrosión de la muestra 6

Cualitativamente, el comportamiento de esta muestra resulta de carácter activo con altas corrientes de corrosión a pesar de que el potencial de corrosión es suficientemente alto (mayor nobleza).

Este comportamiento es un signo de una estructura de película no suficientemente compacta.

6.3.7.- MUESTRA 7



Fig. 6.66.- Imagen de la muestra 7.

- Medida del peso de la muestra

Peso	
Iniziale	86,1313
Finale	86,1445
Differenza	0,0132

Tabla 6.40.- Medida de los pesos de la muestra 7 antes y después del tratamiento.

- Paramtros del proceso.

Sputtering					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	Ar - H2	mV - °C			
1	200 - 10	18,4 - 448,8	60	700	10

Tabla 6.41.- Parámetros de la pulverización de la muestra 7

Nitrurazione substrato					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,4 - 401,0	50	600	30

Tabla 6.42.- Parámetros de nitruración del sustrato de la muestra 7

Evaporazione					
Pressione(mbar)	Temperatura inizio	Temperatura fine	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	mV - °C	mV - °C			
$1 \cdot 10^{-5}$	7,0 - 170,7	4,7 - 114,6	150	4,5	15

Tabla 6.43.- Parámetros de evaporización de la muestra 7

Nitrurazione rivestimento					
Pressione(mbar)	Gas	Temperatura	I(mA)	V(kV)	Tempo(min)
	N2 - H2	mV - °C			
8	200 - 10	16,1 - 391,5	50-60	600	60

Tabla 6.44.- Parámetros de nitruración del revestimiento de la muestra 7

- Morfología y análisis al microscopio óptico

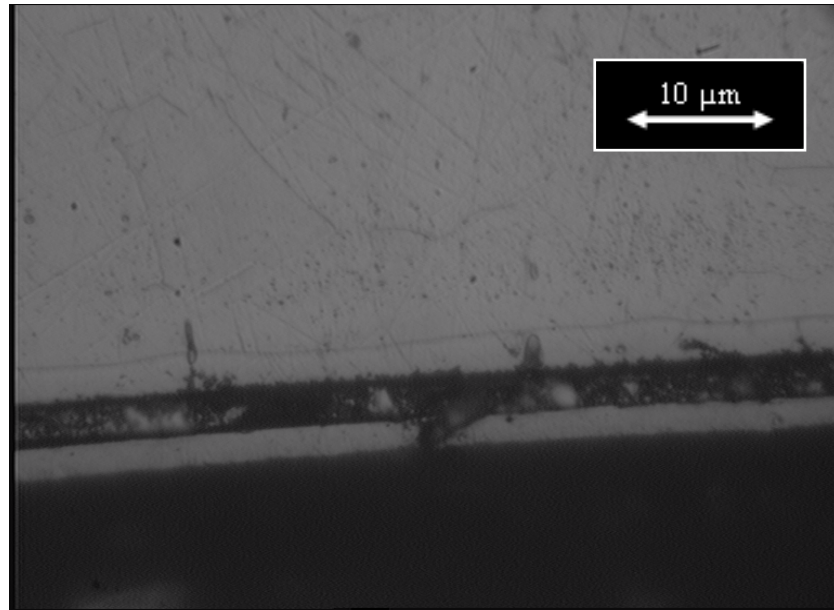


Figura 6.67.- Micrografía al microscopio óptico de la sección. Aumento de 1000x.

La micrografía desvela el desprendimiento en algunos de sus tramos de la película con el sustrato. La razón de este efecto es debido a un insuficiente proceso de limpieza y pulverización. Esta muestra ha sido realizada con los mismo parámetros de la muestra 1, ya que no se obtuvieron resultados muy concluyentes con ella por culpa de las descargas iónicas. Esta muestra también manifiesta una presencia de la fase S.

- Morfología y análisis al microscopio electrónico (SEM)

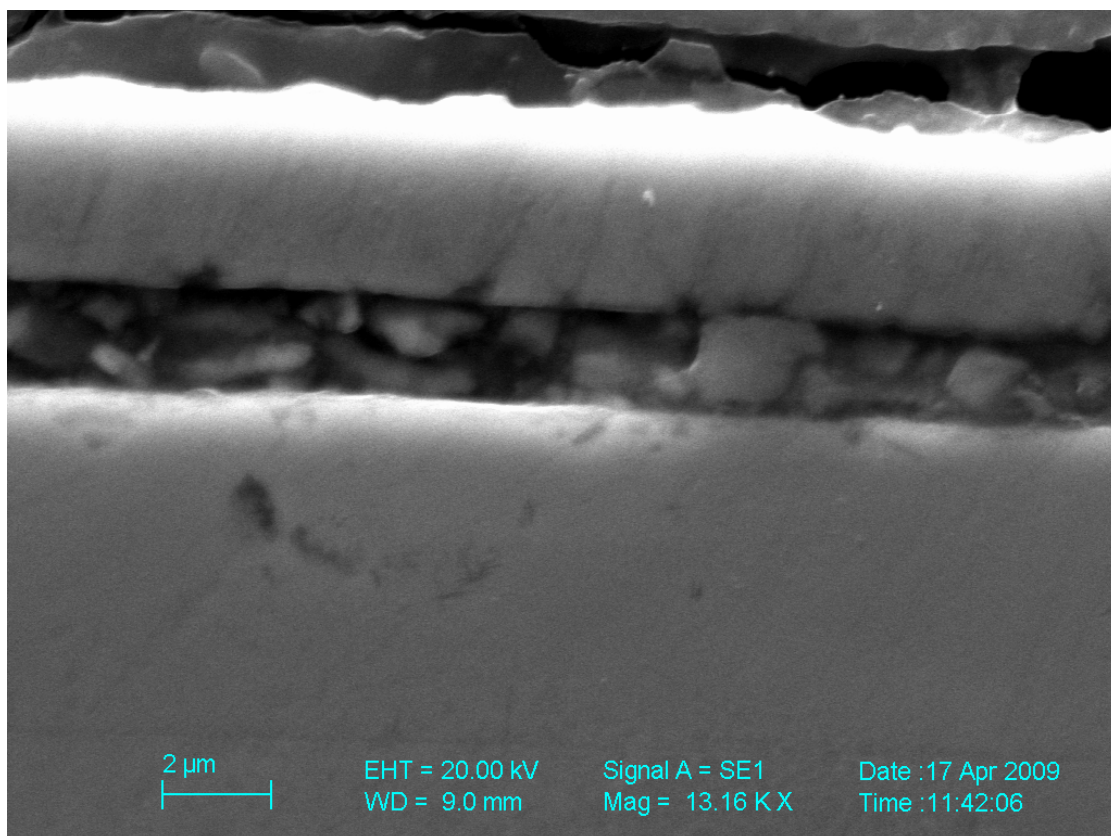


Figura 6.68.- Micrografía de la película en la SEM.

Zona analizzata	Simbolo	%Si	%Ti	%Cr	%Mn	%Fe	%Mo	%Ni	%Totale
Bulk	●	0.84		17.26	1.71	68.15	2.05	9.99	100.00
Fase s	●	0.82	0.89	17.29	1.64	68.59		10.78	100.00
Interfase	●	0.81	29.55	13.40	2.47	46.01		7.76	100.00
Film Ti	●	2.43	93.30	1.55		2.71			100.00

Tabla 6.45.- Composición de la muestra 7.

La fase S resulta ser casi libre de precipitados y el análisis de electrones retrodifusos revela la estructura de la película a columnas de la película con granos equidistantes a la interfaz.

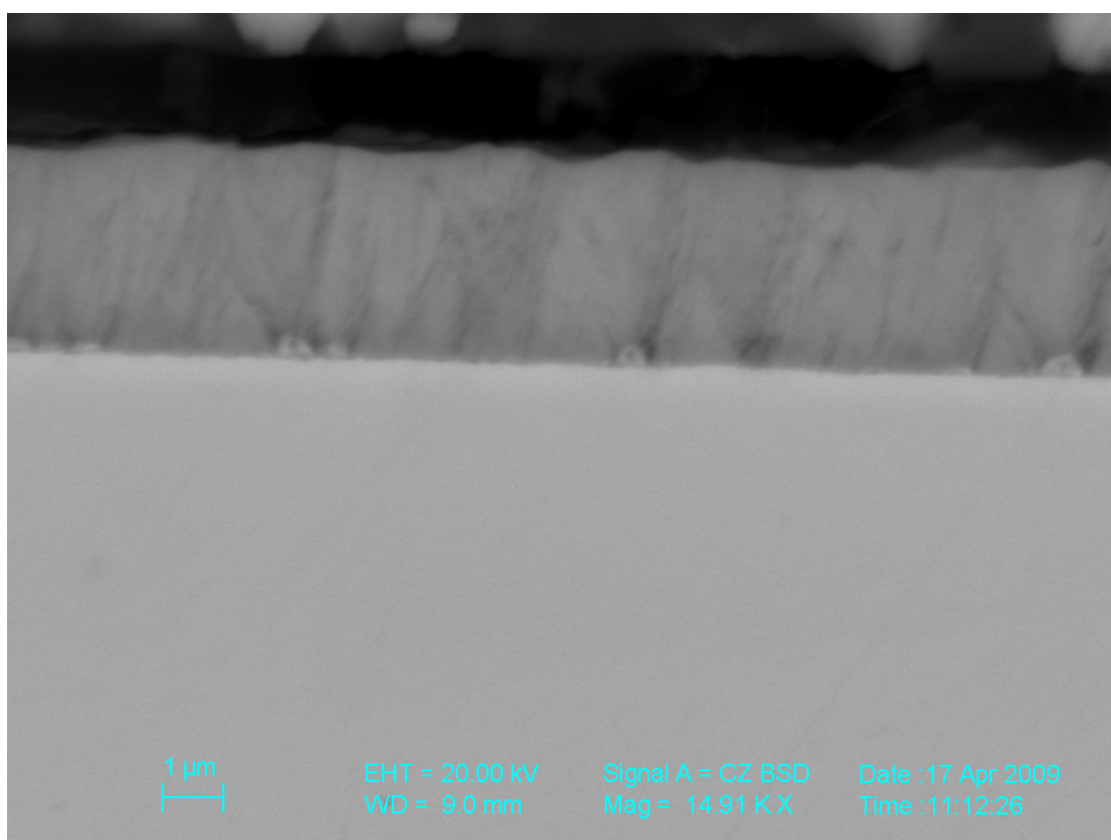


Figura 6.69.- Micrografía de la crecida de la película.

• Resultados de las pruebas de dureza

	15gr	25gr	50gr
Durezza media HK	2759,16	2139,53	1353,68
Dev st. dur HK	292,94	134,35	49,51
dev stan media HK	110,72	47,50	15,66
Media delle impronte	8,83	12,91	22,94
dev st impronte	0,49	0,41	0,42
<i>durezza media impr</i>	<i>2736,34</i>	<i>2132,47</i>	<i>1351,55</i>
sigma media imp	0,19	0,15	0,13
1 sigma HK imp	115,09	48,01	15,65
3 sigma HK imp	345,28	144,02	46,96

Tabla 6.46.- Análisis estadístico de las medidas de dureza superficial de la muestra.

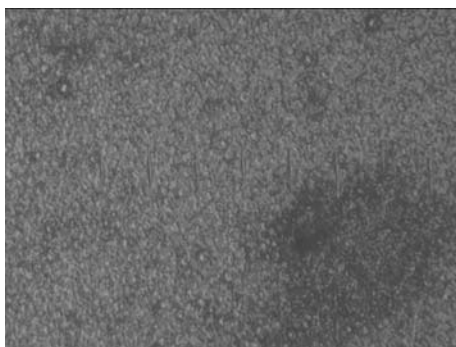


Figura 6.70.- Impronta 15gr.

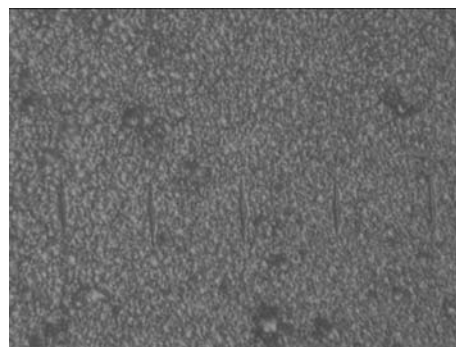


Figura 6.71.- Impronta 25gr.

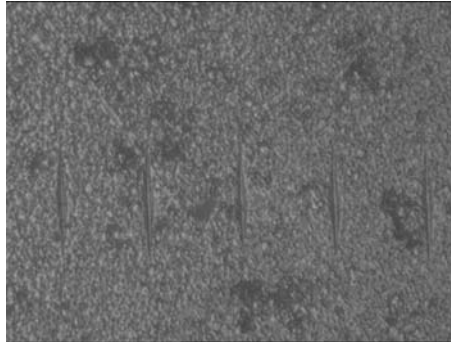


Figura 6.72.- Impronta 50gr.

- Resultados de los perfiles de dureza.

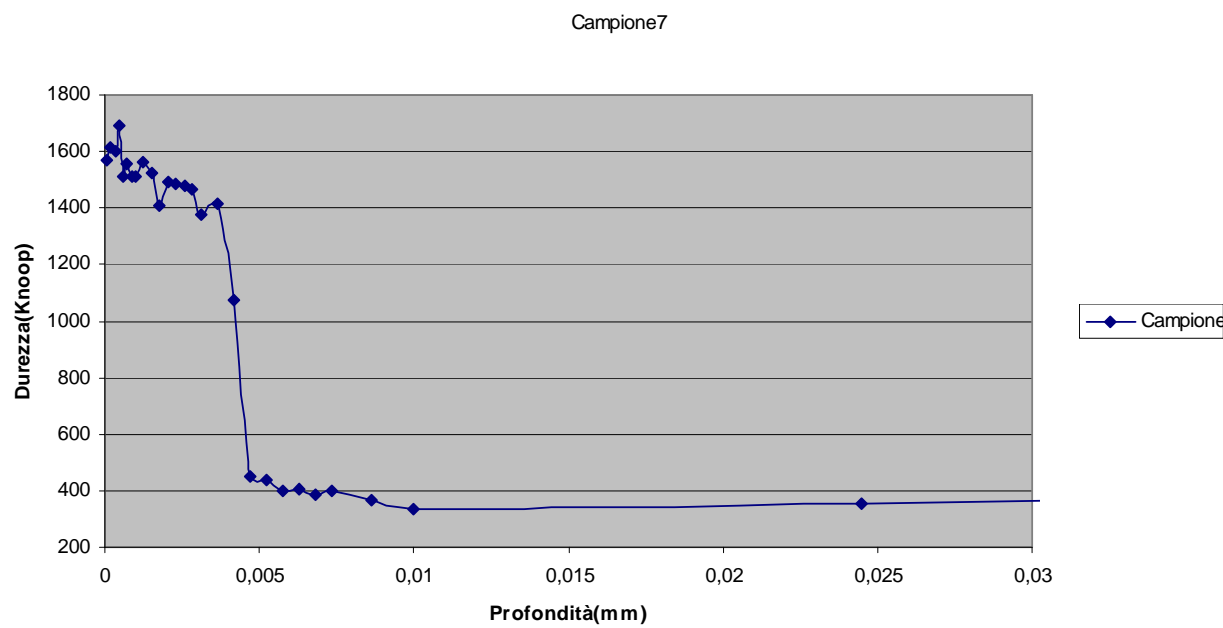


Figura 6.73.- Relación entre la profundidad y dureza en la muestra 7.

Desde una caracterización mecánica esta muestra presenta la característica fase S de un grosor considerable. En comparación con la muestra 1, el aumento de la

distancia “crisol-muestra” para la deposición y la ausencia de descargas en la nitruración parecen haber tenido un efecto favorable.

En la micrografía siguiente, se muestran las improntas del perfil de dureza obtenido en un tramo inclinado, tal como se describe anteriormente. Podemos ver con claridad las estructuras obtenidas durante la fase de nitruración.

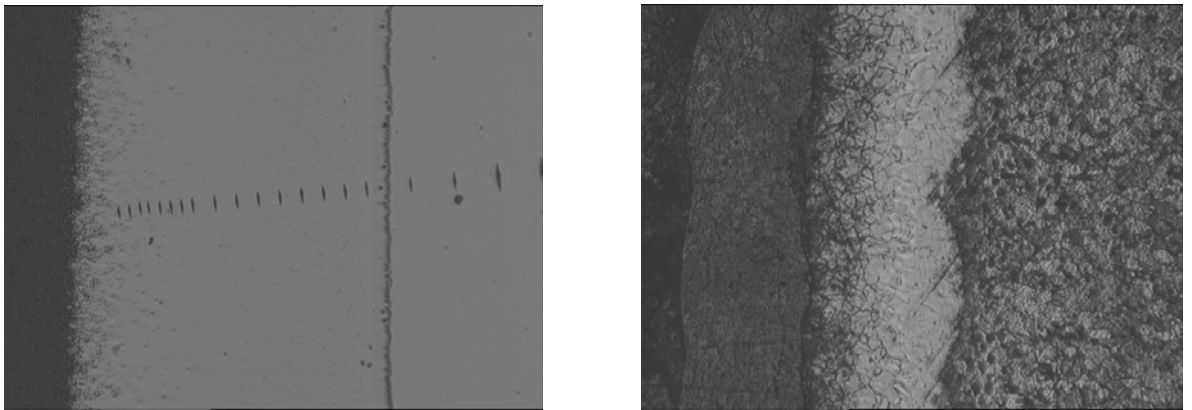


Figura 6.74.- Improntas antes (izquierda) y después (derecha), del ataque químico, carga de 25gr.

• Corrosión

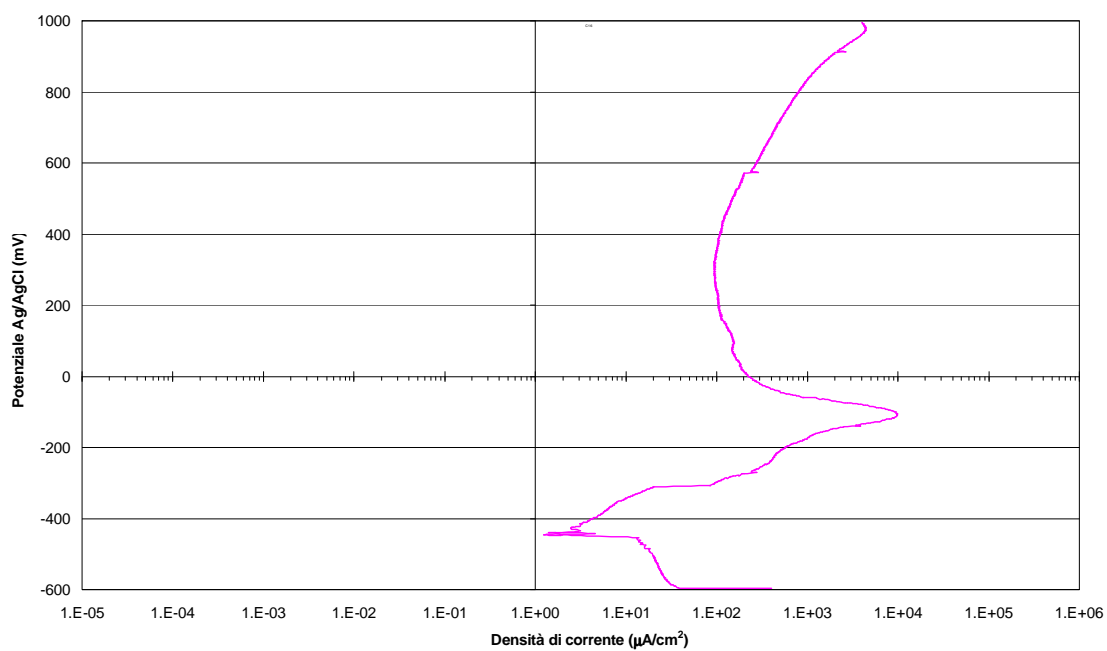


Fig. 6.75.- Gráfico de la corrosión de la muestra 7.

Cualitativamente, el comportamiento de esta muestra es de tipo activo-pasivo con un campo de pasividad relacionado con el material del sustrato y con altas corrientes.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue verificar la posibilidad de producir revestimientos resistentes utilizando esta instalación con un laboratorio diseñado para la producción de revestimientos de deposición y de modificaciones superficiales. Estas instalaciones permiten realizar los procesos de limpieza por pulverización de las superficies a tratar y los procesos de deposición con una fuente “electron-beam”, que ha sido adaptado para su utilización en el proceso de nitruración de plasma. Parte del trabajo consistió en el desarrollo tal sistema.

En lo que respecta a la producción de sistemas anticorrosión y antidesgaste, a la luz de los resultados previos obtenidos en el laboratorio, se decidió investigar la posibilidad de obtener recubrimientos dúplex utilizando acero inoxidable AISI 316 como material de sustrato y titanio metálico como material para la evaporación. Junto a este proceso de evaporación se sucedieron los tratamientos de nitruración ya sea antes o después del recubrimiento con Ti. La estructura final ideal es aquella donde el sustrato de nitruración en el acero contiene fase S de austenita sobresaturada, fase metastable que garantiza la dureza y la resistencia a la corrosión, pero tiene el inconveniente de que se descompone a temperaturas superiores a 450 ° C favoreciendo la precipitación de nitruros de Cromo (esto podría aumentar considerablemente la dureza del sustrato con nitruros de cromo, pero disminuye la resistencia a la corrosión por precipitación del mismo).

Por todo ello y para garantizar la estabilidad de la fase S, se realizó a temperaturas inferiores a 500 ° C, pero incluso con estas condiciones se ven fuertemente afectados los procesos térmicos activos.

Dos muestras se refieren sólo al tratamiento de nitruración del sustrato y la deposición PVD, respectivamente, las demás muestras, se diferencian en la etapa de la nitruración del sustrato (30 o 90 minutos) y la duración de la nitruración de la capa (60, 90 o 180 minutos) Por último, para la 2ª muestra se ha utilizado una aleación Ti6Al4V como material a evapora. Los parámetros han sido elegidos en función del ensayo anteriormente mencionado.

Los parámetros definidos se enumeran en la tabla a continuación.

Campione	Durezza superficiale (carico 25gr)	Temperature di Nitrurazione		Spessore della fase S(μm)	Spessore del film (μm)	Durata N2 subs.(min)	Durata PVD(min)	Durata N2 rives.(min)	Principali fasi costituenti lo strato modificato
1	729±10	409,8	390,2	2,02±0,1	2,33±0,2	30	10+9(*)	60	Fase S + Film TiN
2	1418±24	395,1		15,11±1	-	90	-	-	Fase S
3	2274±59	395,1	390,2	19,24±1	3,09±0,3	90	15	90	Fase S + Film TiN
4	2140±39	397,6	384	18,34±1	2,65±0,2	90	15	180	Fase S + Film TiN
5	1247±21	411,3	413,7	14,42±1	3,57±0,2	90	15	90	Fase S + Film Ti6Al4V+ Nitruri
6	570±3	-		-	2,92±0,2	-	15	-	Film Ti6Al4V
7	2132±48	448,8	391,5	7,03±0,5	3,77±0,2	30	15	60	Fase S + Film TiN

Tabla 7.1 .- Comparación de los tratamientos de las muestras con alguno resultados.

(*) Problemas con descargas eléctricas.

El efecto de la fase de nitruración y de revestimiento en términos de aporte de masa esta descrito en la tabla de comparación de las variaciones en peso; de ese estudio se deduce que las películas son casi similares y que el efecto de la nitruración es obtenible.

Comparativa pesi campioni							
	1	2	3	4	5	6	7
Iniziale	82.6624	78.7537	82.9835	84.6101	85.0626	79.7508	86.1313
Finale	82.6814	78,78	83.0334	84.6613	85.1135	79.7625	86.1445
Differenza	0,0190	0,0263	0,0499	0,0512	0,0509	0,0117	0,0132

Tabla 7.2 .- Pesos de las muestras.

El efecto del tratamiento sobre las propiedades mecánicas, especialmente la dureza de la superficie es claramente visible en el siguiente gráfico que muestra cómo la presencia de una capa de fase S, de un espesor suficiente, es eficaz a un aumento significativo en las propiedades mecánicas.

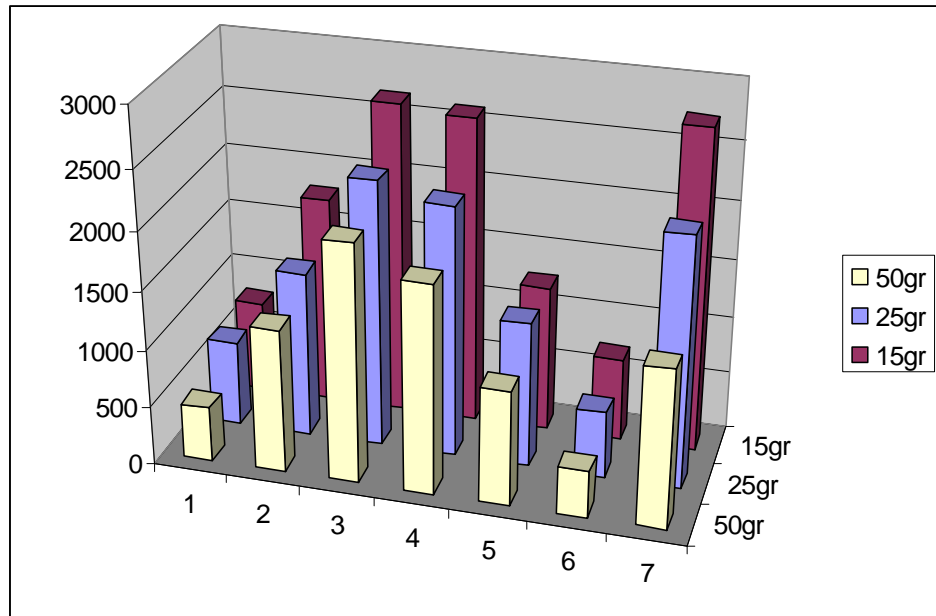


Figura 7.1 .- Gráfico de la dureza de las muestras por cada carga de 15 gr, 25 gr y 50 gr respectivamente.

Comparativa durezza campioni			
	15gr	25gr	50gr
1	784,29	728,90	470,14
2	1787,02	1417,51	1231,27
3	2666,90	2274,28	2035,04
4	2617,90	2139,98	1783,11
5	1253,22	1246,78	982,59
6	711,50	569,99	400,50
7	2736,34	2132,47	1351,55

Cuadro 7.3 .- dureza de superficie de las muestras para cada carga.

El análisis morfológico tiene de todas formas incluido que parte de estas propiedades se deben a la precipitación de nitruros. Este efecto en parte resulta inesperados dado que en la fase interna de tratamiento no se ha superado nunca de 500 ° C. Indirectamente hemos encontrado que la estabilidad de la fase S no sólo depende de la temperatura, sino también de la presión parcial de nitrógeno en las fases. De hecho, la interposición de una película que bloquea el flujo de nitrógeno en la austenita metastable implica la transformación de esta última estructura de equilibrio. La precipitación de nitruros (principalmente el hierro, el cromo y mixta) en la fase S afectará el comportamiento de la resistencia a la corrosión y, de hecho, todas las muestras con estas características (fase S, y nitruros uniformemente distribuidos) han manifestado un comportamiento de tipo activo . Sólo las muestras que presentan en la zona de difusión un sistema monobásico, han manifestado el característico comportamiento activo-pasivo con características de corriente y de campo de tensión de particular interés.

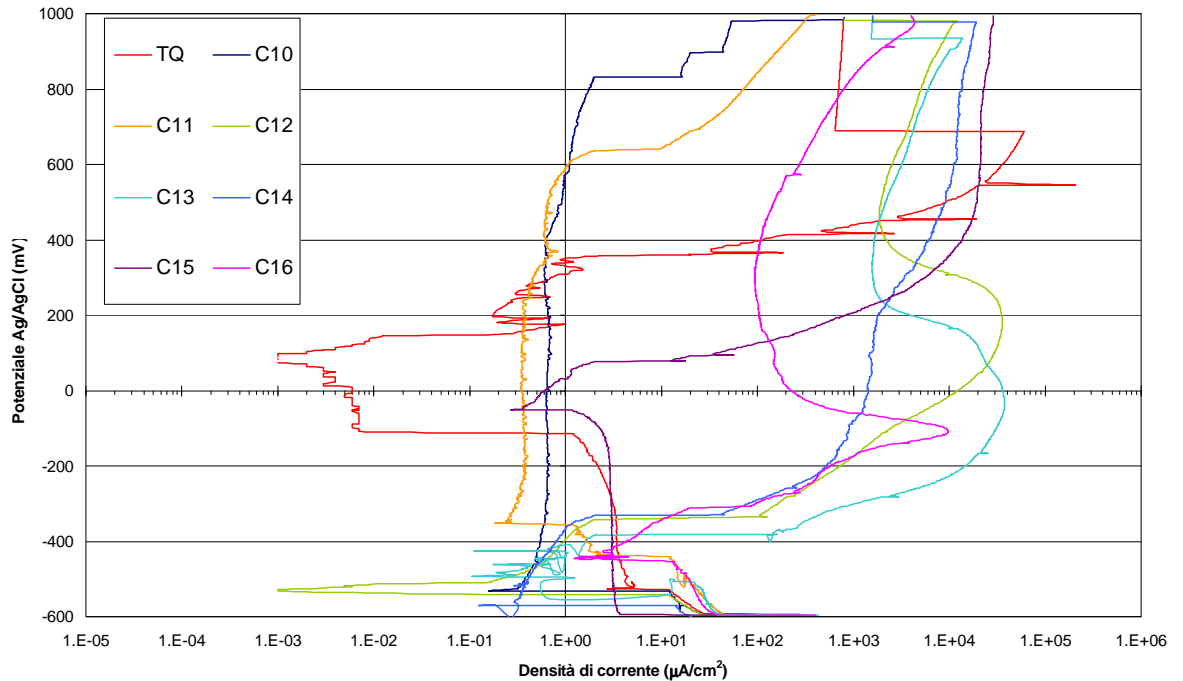


Figura 7.2 .- Gráfico comparativo de la corrosión de las muestras y del sustrato.

Relacionando la morfología, los parámetros de tratamiento influyen también en las variaciones de las propiedades, demostrado por la dureza de los perfiles. Las muestras manifiestan dos tipos diferentes de perfil lo que se relaciona con la formación de precipitados en la fase S. En general tienen altos valores en estas zonas con el mantenimiento de importantes valores de dureza en la zona de prevalencia monofásica. En cada caso, el aumento de la dureza relativa al “bulk” o sustrato base es considerable (de 300HK a cerca de 1400 - 2500 HK). La profundidad varía desde unos pocos nanómetros a 20nanómetros.

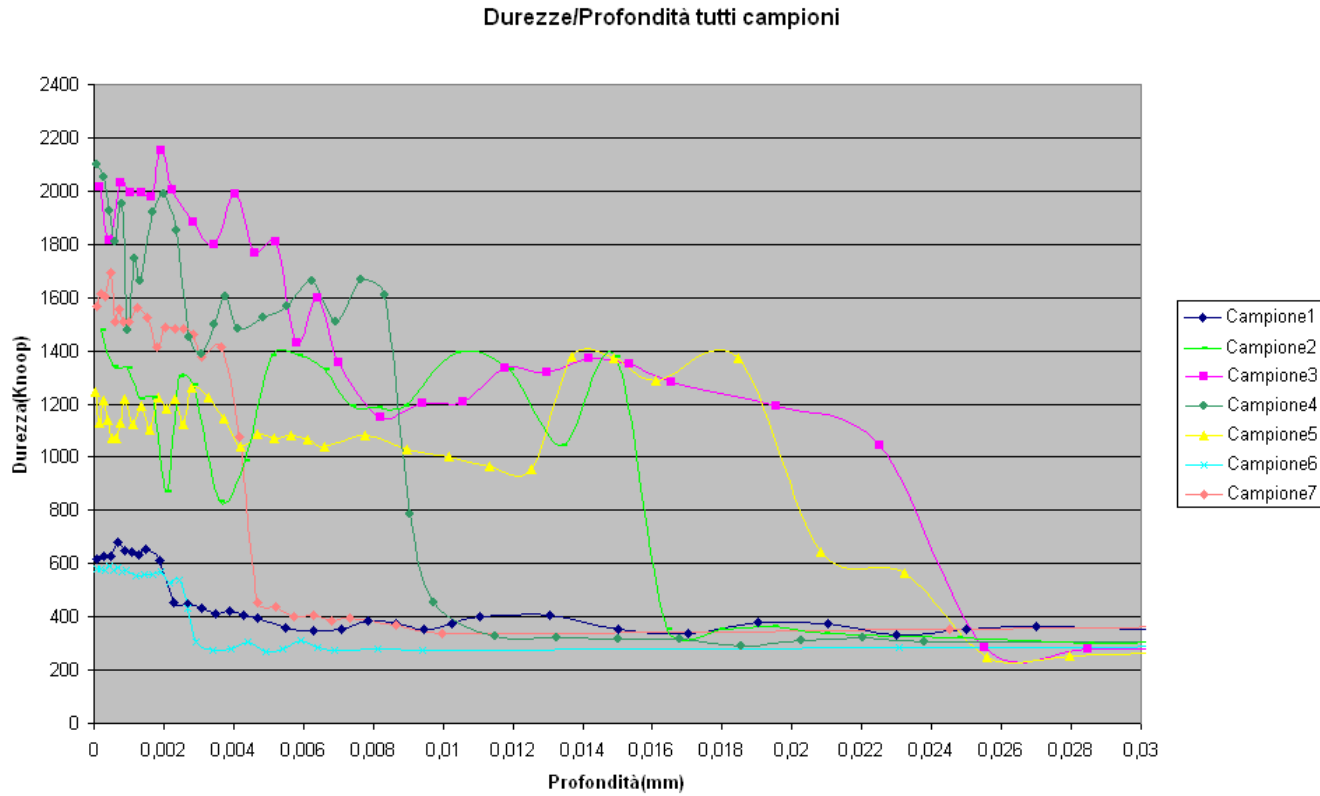


Figura 7.3 .- Relación entre las durezas (carga de 25 g) y la profundidad.

Siguientes evoluciones de este trabajo se puede realizar en el futuro, en particular, sería significativo para obtener más información acerca de estabilidad de la fase S, y así garantizar la resistencia al desgaste y la corrosión. El estudio detallado de la cinética de transformación, adecuadamente sostenida con las caracterizaciones (XRD, EDS, TEM) podrá permitir esta obtención de un sistema ideal y la posible transferencia de tecnología.

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

1. Khelfaoui Y., Kerkar M., Bali A., Dalard F., “Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium AISI 316 L stainless steel” in *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 4523 – 4529 , 2006.
2. Vieira R.A., Nono M.C.A., Cruz N.C., “Nanohardness of a Ti thin film and its interface deposited by an electron beam on 304 SS substrate” in *Phys. Stat. Sol.*, v.232, n. 1, pp. 116 – 120, 2002.

3. Birkholz M., Genzel C., Jung T., “X-ray diffraction study on residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition“, in *Journal of Applied Physics*, v.96, n.12, pp. 7202 – 7211, 2004.
4. Vaz F., Ferreira J., Ribeiro E., Rebouta L., Lanceros-Méndez S., Mendes J.A., Alves E., Goudeau Ph., Rivière J.P., Ribeiro F., Moutinho I., Pischow K., de Rijk J., “Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films”, in *Surface & Coatings Technology*, v.191, pp. 317 -323, 2005.

CAPITULO 1

1. *ASM Handbook*, Vol. 5, *Surface Engineering*, 10 ed., United States of America, ASM International, 1994, p. 7, Preface.
2. A.Vincenzo, “Apunti del corso di rivestimenti metallurgici”, Politecnico di Milano, AA 2005 – 2006, p.12, Introduzione.
3. Mattox D., *Handbook of Physical Vapor Depositino (PVD) Processing – Film Formation, Adhesion, Surface,Preparation and Contamination Control*, 1 ed., Westwood, NewJersey, Noyes Publications, 1998, p.31, Introduction.

CAPITULO 2

1. Mattox D., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) – Film Formatio, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1ed., Westwood, New Jersey, Noyes Publications, 1998, p.290, Chapter 5.
2. Ibidem, p.293, Chapter 5.
3. Ibidem, p. 298, Chapter 5.
4. Ibidem, p303, Chapter 5.
5. Ohring M., *Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure*, 2 ed., Academic Press, 2002, p. 122, Chapter 3.
6. Ibidem, p.127, Chapter 3.
7. Ibidem, p.114, Chapter 3.
8. Mattox D., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) – Film Formatio, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1ed., Westwood, New Jersey, Noyes Publications, 1998, p.310, Chapter 5.
9. Ibidem, p. 312, Chapter 5.
10. Ibidem, p.156, Chapter 3.
11. Ibidem, p.314 ,Chapter 5.

CAPITULO 3

1. Mattox D., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) – Film Formatio, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1ed., Westwood, New Jersey, Noyes Publications, 1998, p.474, Chapter 9.
2. Ohring M., *Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure*, 2 ed., Academic Press, 2002, p. 383, Chapter 7.
3. Freund L.B., Suresh S., *Thin Film Materials – Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, 1 ed., Cambridge, Cambridge University Press, 2003. p.47, Chapter 1.
4. Ibidem, p.49, Chapter 1.
5. Mattox D., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) – Film Formatio, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1ed., Westwood, New Jersey, Noyes Publications, 1998, p.498, Chapter 9
6. Ibidem, p.499. Chapter 9.
7. Ohring M., *Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure*, 2 ed., Academic Press, 2002, p. 500, Chapter 9.
8. Ibidem, p.501, Chapter 9.

Bibliografia

9. Ibidem, p.502, Chapter 9.
10. Ibidem, p.522, Chapter 9.
11. Ibidem, p.523, Chapter 9.

CAPITULO 4

1. *ASM Handbook*, Vol. 4, *Heat Treating*, 10 ed., United States of America, ASM International, 1991.
2. *ASM Handbook*, Vol. 3, *Alloy phase diagrams, Fe(iron) binary alloy phase diagram*, 10 ed., United States of America, ASM International, 1991.

CAPITULO 5

1. <http://www.ferrum-ca.com/aceros4.htm>
2. <http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication>
3. <http://mdc-vacuum.com/searchs/doc/eVapMighty-Intro.htm>
4. <Http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>.

